Lehrbuch der elektrochemie

Svante Arrhénius

Lehrbuch der elektrochemie

Svante Arrhénius

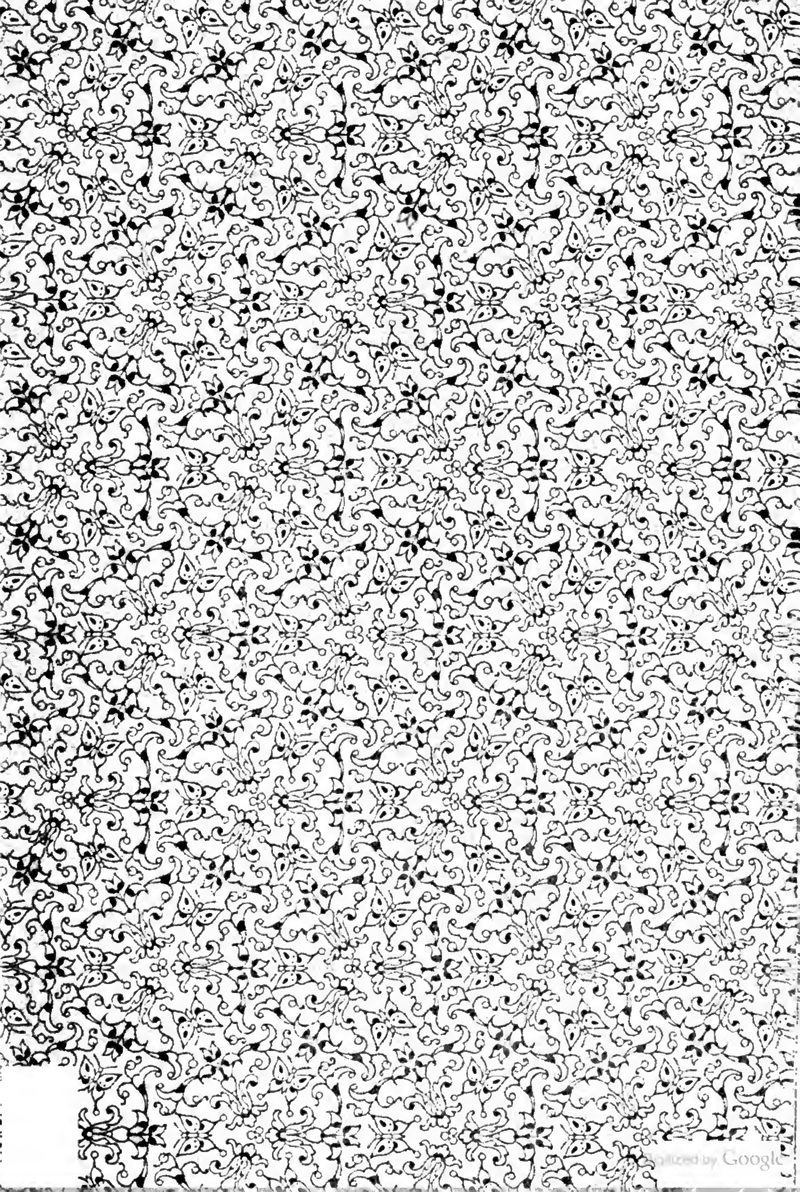
Lehrbuch der elektrochemie

Svante Arrhénius

Lehrbuch der elektrochemie

Svante Arrhénius


SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
VE RI TAS
CHRISTO ECCLESIAE



LEHRBUCH

DER

ELEKTROCHEMIE

VON

SVANTE ARRHENIUS
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM

VOM VERFASSER
DURCHGESEHENE UND VERMEHRTE DEUTSCHE AUSGABE

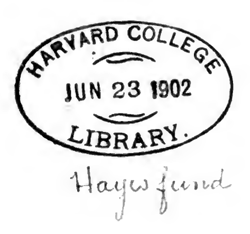
AUS DEM SCHWEDISCHEN ÜBERSETZT

VON

HANS EULER
DOCENT AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM



LEIPZIG
VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL
1901.



Druck von Grimme & Trömel in Leipzig.

Vorwort.

Vorliegendes Lehrbuch ist aus Vorlesungen über Elektrochemie entstanden, welche ich 1897 an der Stockholmer Hochschule gehalten habe.

Auf das Anerbieten der Verlagshandlung, mein Lehrbuch einem weiteren Leserkreise durch Übersetzung in die deutsche Sprache zugänglich zu machen, bin ich gern eingegangen, nachdem in Herrn Dr. H. Euler ein das Gebiet vollkommen beherrschender Übersetzer gefunden war. Viele Verbesserungen und Zusätze sind nach dem Vorschlag des Übersetzers aufgenommen worden.

Stockholm, Mai 1901.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

1. Kapitel.

Einleitung.

Grundbegriffe aus der Physik und Chemie.

Polarisation. Tauchen in eine Glaubersalzlösung L (Fig. 1) zwei Platinplatten P_1 und P_2, welche mit dem positiven, bezw. negativen Pol einer galvanischen Batterie (B) verbunden sind, so kann zweierlei eintreten. Entweder es entstehen an den Platten P_1 und P_2 keine Gasblasen: nämlich dann, wenn die elektromotorische Kraft der Batterie einen gewissen Betrag (ca. 2,2 Volt) nicht erreicht; oder aber es entwickeln sich Gase an beiden Platten — Sauerstoff bei P_1, Wasserstoff bei P_2 — was eintritt wenn die elektromotorische Kraft der Batterie hinreichend grofs ist (über 2,2 Volt). In beiden Fällen geht ein Strom (im ersteren Fall nur ein äufserst schwacher) durch die Salzlösung von P_1 nach P_2, wovon man sich durch den Ausschlag eines in die Strombahn eingeschalteten Galvanometers überzeugen kann. Entfernt man nun B aus dem Stromkreis, indem man P_1 durch einen Leitungsdraht direkt mit dem Galvanometer verbindet, so zeigt das Galvanometer G einen Strom an, welcher in einer der vorigen entgegengesetzten Richtung fliefst, d. h. von P_2 durch die Lösung nach P_1. Dieser Strom entsteht zufolge der sog. Polarisation. War vorher Gasentwicklung eingetreten, so ist der Polarisationsstrom stärker und hält länger an, als wenn dies nicht der Fall war.

Fig. 1.

Ursache der Polarisation. Man erklärt das Auftreten

der Polarisation folgendermafsen. Es werde zunächst angenommen, dafs deutliche Gasentwicklung stattgefunden hat. Die Platte P_1 ist dann, nachdem die Batterie eine Zeit lang wirksam war, mit einer Schicht von Sauerstoff, die Platte P_2 mit Wasserstoff bedeckt. Die beiden Platinplatten, welche anfangs gleich waren, verhalten sich nach der Einwirkung des Stromes wie zwei verschiedene Metalle. Genau so wie zwischen einer Kupfer- und einer Zinkplatte, welche in Glaubersalzlösung tauchen, erhält man auch einen Strom, wenn man eine mit Sauerstoff bedeckte und eine mit Wasserstoff bedeckte Platinelektrode — beide in Glaubersalzlösung befindlich — leitend miteinander verbindet. Durch den dermafsen erzeugten Strom werden die an den Platinplatten ausgefällten und teilweise in sie eingedrungenen Gase allmählich verbraucht, so dafs schliefslich der Strom aufhört.

Auch wenn eine Gasentwicklung nicht wahrgenommen wird, verhalten sich die Elektroden, nachdem die Batterie einige Zeit Strom geliefert hat, im Ganzen analog. Man nimmt deswegen an, dafs auch in diesem Falle Gase wirklich abgeschieden werden, wenngleich dies wegen der geringen Menge derselben nicht sichtbar ist, und man hat diese Annahme auf verschiedene Weise wahrscheinlich gemacht.

Die Polarisation der Platinplatten äufsert sich somit in der Eigenschaft derselben, sich wie zwei verschiedene Metalle zu verhalten, welche der elektromotorischen Kraft der Batterie *B* eine elektromotorische Gegenkraft entgegensetzen. Man sagt, die Platte P_1 ist mit Sauerstoff die Platte P_2 mit Wasserstoff „polarisiert“.

Elektrolytische Wasserzersetzung. Aufser der Gasausscheidung treten an den Platten P_1 und P_2 andere Veränderungen auf, welche zur Polarisation beitragen. Sind nämlich einige Tropfen Lackmustinktur zu der Lösung zugesetzt so findet man, dafs sich dieselbe in der Nähe der Platte P_1 rot, in der Nähe der Platte P_2 blau färbt. Dies deutet an, dafs sich die Salzlösung in der Nähe der Elektroden verändert hat, und zwar, während sie vor dem Versuch neutral war, nun bei P_1 sauer, bei P_2 basisch geworden ist.

Den Vorgang, welchen wir eben studiert haben, nennt man Elektrolyse. Das Resultat unserer Elektrolyse bestand teils darin,

dafs Sauerstoff an P_1, Wasserstoff an P_2 entwickelt wurde, teils darin, dafs in der Lösung bei P_1 freie Säure, bei P_2 freies Alkali auftrat. Diese Erscheinungen sind typisch für alle Elektrolysen von Sauerstoffsalzen der Alkali- und Erdalkalimetalle in wässriger Lösung.

Elektrolyse der Salze der Schwermetalle. Elektrolysieren wir hingegen das Salz eines Schwermetalls wie Silber oder Kupfer, so stellen sich die Verhältnisse etwas anders dar. Es sei das Metall der Platten P_1 und P_2 dasselbe wie das des Salzes, z. B. Silber, wenn die Lösung Silbernitrat enthält. Man beobachtet jetzt keine Gasentwicklung oder Änderung in der Neutralität der Lösung und auch Polarisation nicht in nennenswertem Grade. Die ganze Wirkung des von P_1 nach P_2 fliefsenden Stromes besteht darin, dafs etwas Silber bei P_1 in Lösung geht und ebensoviel bei P_2 ausfällt, dafs ferner die Lösung bei P_1 konzentrierter, bei P_2 verdünnter wird. Letztere Konzentrationsverschiebung veranlafst eine schwache elektromotorische Kraft, welche in gewisser Hinsicht der vorher erwähnten elektromotorischen Kraft der Polarisation entspricht.

Primäre und sekundäre Elektrolyse. Es mag eigentümlich erscheinen, dafs die Salze der Schwermetalle sich bei der Elektrolyse anders verhalten, als die Alkalisalze. Werden indessen letztere in geschmolzenem Zustand elektrolysiert, so wird auch aus ihnen am negativen Pol Metall abgeschieden; selbst aus wässriger Lösung der Alkalisalze gelingt es, das Metall elektrolytisch auszufällen, wenn nämlich Quecksilber den negativen Pol bildet. Dafs an diesem Pol Alkali entsteht, ist nicht die direkte Folge der Elektrolyse, sondern beruht auf der chemischen Reaktion des Wassers mit dem primär abgeschiedenen Metall. Man sagt, das Alkalimetall wird durch „primäre Elektrolyse“ ausgefällt und nennt die sekundäre Alkalibildung „sekundäre Elektrolyse“. Wird ein Chlorid, z. B. Kochsalz, in Lösung zwischen Platinelektroden zersetzt, so fällt am positiven Pol P_1 „primär“ Chlor aus, welches sich „sekundär“ teilweise zu Sauerstoff und Salzsäure umsetzt.

Ionen. Im Verlauf der Elektrolyse werden aus der Lösung zu jedem der Pole gewisse Körper übergeführt, deren Natur durch die chemische Analyse festgestellt wird. Diejenigen Körper, welche zur positiven Elektrode P_1 oder Anode „wandern“, nennt

man, nach Faraday, Anionen, diejenigen, welche zur negativen Elektrode oder Kathode P_2 wandern, Kationen. (Vergl. unten 8. Kap.).

Coulomb. Nach einem von Faraday 1834 aufgestellten Gesetz ist die Menge Gas in unserm ersteren Beispiel, bezw. die Menge Silber im zweiten, welche sich an P_2 abscheidet, genau proportional der Elektricitätsmenge, welche während der Elektrolyse durch die Lösung geströmt ist. Die Masse dieser ausgefällten Stoffe bildet daher ein geeignetes Mafs für die durch den Elektrolyten gegangene Elektricitätsmenge. Als Einheit ist diejenige Elektricitätsmenge angenommen worden, welche imstande ist, 1,118 Milligramm Silber abzuscheiden (bezw. die nach Faraday's Gesetz damit äquivalenten 0,3284 mg Kupfer oder 0,0104 mg Wasserstoff); dieselbe wird ein Coulomb genannt.

Ampere. Eine Stromstärke wird bestimmt durch die Elektricitätsmenge, welche in einer Sekunde durch einen Stromkreis fliefst. Einheit der Stromstärke, ein Ampere (1 Am), ist diejenige, bei welcher sich ein Coulomb in jeder Sekunde durch die Strombahn bewegt.

Ohm. Auch für den elektrischen Widerstand hat man ein praktisches Mafs eingeführt. Als Einheit ist der elektrische Widerstand gewählt, welchen eine Säule von reinem Quecksilber von 1 mm² Querschnitt und 106,30 cm Länge bei 0° C besitzt. Diese Gröfse heifst ein internationales Ohm und ist gleich 1,063 Siemens-Einheiten.

Einheit des Leitvermögens. Das elektrische Leitvermögen eines Körpers ist der reciproke Wert seines Widerstandes. Als Einheit wird das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die bestleitenden wässrigen Säurelösungen haben bei etwa 40° ein solches Leitvermögen.

Absolutes Mafssystem. Zu wissenschaftlichen Berechnungen ist es oft nötig, die erwähnten „praktischen" Einheiten in diejenigen des „absoluten Mafssystems" umzurechnen, und zwar werden die elektrischen Einheiten sowohl im elektrostatischen als auch im elektrodynamischen Mafs ausgedrückt. Folgende Tabelle giebt das Verhältnis der betreffenden Gröfsen an.

Praktisch	Elektrostatisch [C-G-S]	Elektromagnet.
1 Coulomb	300×10^7	10^{-1}
1 Ampere	300×10^7	10^{-1}
1 Ohm	$\frac{1}{900} \times 10^{-9}$	10^9
1 Volt	$\frac{1}{3} \times 10^{-2}$	10^8

Ohm'sches Gesetz. Volt. Schliefst man eine galvanische Batterie von der elektromotorischen Kraft E durch einen Leiter, so dafs ein Stromkreis entsteht, so ist die elektromotorische Kraft mit der Stromstärke (I) und dem Widerstande W des Stromes durch die Beziehung

$$E = IW$$

verknüpft; dieselbe wird nach dem Entdecker das Ohm'sche Gesetz genannt. Diejenige elektromotorische Kraft, welche in einem Stromkreis von 1 Ohm Widerstand eine Stromstärke von 1 Ampere erzeugt, heifst ein Volt und bildet die Einheit. Früher wurden elektromotorische Kräfte öfters auf die Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den zwei Polen eines Daniellelementes bei Zimmertemperatur bezogen (Zinkpol in ca. 10% Schwefelsäure, Kupferpol in gesättigter Kupfersulfatlösung). Diese elektromotorische Kraft wird als „ein Daniell" = 1 Dll bezeichnet. 1 Dll = etwa 1,10 Volt. (Vergl. 11. Kap.).

In neuerer Zeit dient als Etalon allgemein die elektromotorische Kraft eines Clarkelementes bei 15°; dieselbe ist zu 1,433 Volt festgesetzt.

Potential. Oft findet sich anstatt der Bezeichnung elektromotorische Kraft der Begriff Potentialdifferenz. Positive Elektricität strebt stets von Orten höheren Potentials zu solchen von niedrigerem Potential. Es ist dies eine wesentliche Eigenschaft des Potentials. Dasselbe spielt in der Elektricitätslehre sehr nahe dieselbe Rolle, wie die Temperatur in der Wärmelehre, indem die Wärme stets von Stellen höherer Temperatur zu solchen tieferer Temperatur übergeht. Indessen unterscheidet sich die Darstellung der Elektricitätslehre insofern von derjenigen der Wärmelehre, als man zweierlei Arten Elektricität unterscheidet, hingegen jetzt nur mehr eine Art von Wärme annimmt; früher hatte man oft den Begriff Kälte als negative Wärme aufgefafst. Für die negative Elektricität gilt das Entgegengesetzte

wie für die positive; erstere strebt immer von Orten niedrigeren zu Orten höheren Potentials.

Die Ursache derjenigen räumlichen Verschiebungen der Elektricität, welche ohne Aufwand äufserer Arbeit vor sich gehen, ist also die Ungleichheit der elektrischen Potentiale auf den verschiedenen Stellen. Der Unterschied des Potentials an zwei Punkten wird die Potentialdifferenz oder auch elektromotorische Kraft genannt, d. h. die Kraft, welche die Elektricität zwischen beiden Stellen zu verschieben strebt. In dem eingangs erwähnten Beispiel strömt die positive Elektricität deswegen von der Elektrode P_1 zur Elektrode P_2, weil der positive Pol P_1 ein höheres Potential besitzt als der negative Pol P_2.

Potentialgefälle. Man spricht in erwähntem Beispiel auch von einem Potentialgefälle zwischen den Polen P_1 und P_2 in der Lösung *L*.*)

Ist die Potentialdifferenz zwischen P_1 und P_2 V Volt und der Abstand der Platten a cm, so beträgt das Potentialgefälle (im Mittel) $\frac{V}{a}$ Volt pro cm.

Ist aber beispielsweise der Querschnitt der Lösung nicht überall derselbe, so wird das Potentialgefälle per Centimeter da gröfser, wo der Querschnitt kleiner ist, und umgekehrt. Jedenfalls hat das Potentialgefälle per Centimeter in jedem Punkt einen gewissen Wert, und dieser giebt die Kraft an (in der Einheit 10^7 Dyn = 10,2 kg) mit welcher an diesem Punkt die positive Elektricitätseinheit 1 Coulomb vom höheren zum niedrigeren Potential getrieben wird.

Das Potential entspricht in gewissem Sinn einer Arbeit. Ist V die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten P_1 und P_2 beim Abstand a, so wirkt in jedem Punkt die Kraft V/a gegen die Verschiebung eines positiven Coulombs vom niedrigeren auf das höhere Potential. Die ganze Arbeit, welche zur Bewegung eines positiven Coulombs von P_2 bis P_1 aufzuwenden ist, be-

*) Analog spricht man von einem Temperaturgefälle. Herrscht in einem Punkt P_1 die Temperatur t_1 und in einem a cm davon entfernten Punkt P_2 die Temperatur t_2 ($< t_1$), so besteht zwischen P_1 und P_2 ein Temperaturgefälle von $(t_1 - t_2)/a$ Grad pro cm.

trägt also $\frac{V}{a} \cdot a = V$, ausgedrückt in 10,2 Kilogrammcentimeter als Einheit. Aus früherer Zeit hat man die Bezeichnung elektromotorische Kraft als gleichbedeutend mit Potentialdifferenz beibehalten, obwohl ersterer Ausdruck wenig exakt ist.

Stromdichte. Die an den Polplatten P_1 und P_2 vor sich gehenden Prozesse hängen in hohem Grad davon ab, wie viel Gas oder überhaupt Substanz in der Sekunde auf jedem Quadratcentimeter der Polplatten ausgefällt wird. Beträgt die Stromstärke A Ampere und die Oberfläche der Polplatte P_1 y Quadratcentimeter, so wird die in der Sekunde auf einem Quadratcentimeter ausgefällte Menge durch den Ausdruck A/y angegeben. Diese Gröfse wird Stromdichte genannt und in Am/cm^2 gemessen. In obigem Beispiel ist A/y nur als ein Mittelwert der Stromdichte zu betrachten; in solchen Fällen hingegen, bei welchen das Potentialgefälle in der Lösung überall gleich grofs ist, hat auch die Stromdichte an jeder Stelle der Platte den gleichen Wert.

Elektrochemische Äquivalente. Wie oben erwähnt wurde, vermag ein Coulomb 1,118 mg Silber oder 0,3284 mg Kupfer oder 0,0104 mg Wasserstoff abzuscheiden. Man sagt daher 1,118 mg Silber sind mit 0,3284 mg Kupfer oder mit 0,0104 mg Wasserstoff elektrochemisch äquivalent.

Die elektrochemischen Äquivalente entsprechen vollkommen den chemischen, welche die Gewichtsmengen zweier Körper angeben, die sich in chemischen Verbindungen ersetzen können (Faraday's Gesetz). So z. B. können 32,7 g Zink 1 g Wasserstoff in 49 g Schwefelsäure ersetzen unter Bildung von 80,7 g Zinksulfat.

Wird das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs gleich 8 gesetzt, so ergeben sich für andere Elemente folgende Zahlen:

Aluminium, *Al* $\frac{27{,}1}{3}$	9,03	Calcium, *Ca* $\frac{40}{2}$	20
Baryum, *Ba* $\frac{137{,}4}{2}$	68,7	Chlor, *Cl* 35,45	35,45
Blei, *Pb* $\frac{206{,}9}{2}$	103,45	Chrom, *Cr* $\frac{52{,}1}{2}$	26,05
Brom, *B* 79,96	79,96	Eisen, $\overset{++}{Fe}$ $\frac{56{,}0}{2}$	28,0
Cadmium, *Cd* $\frac{112}{2}$	56	Eisen, $\overset{+++}{Fe}$ $\frac{56{,}0}{3}$	18,7

Fluor, *Fl* 19,0 . . .	19,0
Gold, *Au* $\frac{197,2}{3}$ . . .	65,73
Jod, *J* 126,85	126,85
Kalium *K* 39,15 . . .	39,15
Kupfer, $\overset{++}{Cu}$ $\frac{63,6}{2}$ . . .	31,8
Kupfer, $\overset{+}{Cu}$ 63,6 . . .	63,6
Lithium, *Li* 7,03 . .	7,03
Magnesium, *Mg* $\frac{24,36}{2}$.	12,18
Mangan $\overset{++}{Mn}$ $\frac{55}{2}$ . . .	27,5
Natrium, *Na* 23,05 . .	23,05
Nickel, *Ni* $\frac{58,7}{2}$ . . .	29,35
Quecksilber, $\overset{+}{Hg}$ 200,3	200,3
Quecksilber, $\overset{++}{Hg}$ $\frac{200,3}{2}$	100,15
Sauerstoff, *O* $\frac{16}{2}$ . . .	8,00
Silber, *Ag* 107,93 . .	107,93
Strontium, *Sr* $\frac{87,6}{2}$ . .	43,8
Wasserstoff, *H* 1,008 .	1,008
Zink, *Zn* $\frac{65,4}{2}$	32,7

Atomgewichte. Wie aus der Chemie bekannt ist, sind die Atomgewichte der chemischen Elemente ganze Vielfache ihrer Äquivalentgewichte. Die einfachsten Verhältnisse liegen bei den sogenannten einwertigen Elementen vor, wie Wasserstoff, Kalium, Chlor u. a., für welche Atom- und Äquivalentgewicht gleich sind. Das Atomgewicht der zweiwertigen Elemente, wie Zink, Magnesium, Calcium, Eisen (in Ferroverbindungen), Quecksilber (in Merkuriverbindungen) ist das doppelte ihres Äquivalentgewichtes. Bei den dreiwertigen Elementen wie Aluminium, Eisen in Ferriverbindungen erreicht das Atomgewicht den dreifachen Wert des Äquivalentgewichtes. In obiger Tabelle sind die Äquivalentgewichte als Bruchteile der entsprechenden Atomgewichte angegeben.

Grammäquivalent. In der Elektrochemie spielen die Äquivalentgewichte der verschiedenen Stoffe eine sehr wichtige Rolle; entsprechend oft findet man die Bezeichnung Grammäquivalent angewandt. Unter einem Grammäquivalent Zink versteht man 32,7 g dieses Metalls; das Grammäquivalent eines Körpers vom Äquivalentgewicht *E* ist *E g*. Der Begriff Äquivalent und demzufolge auch Äquivalentgewicht ist nicht nur anwendbar auf chemische Grundstoffe und andere Körper, welche als Ionen auftreten, d. h. an den Polen abgeschieden werden können, sondern auch auf alle Verbindungen, welche

chemisch mit jenen reagieren können. Mit einem Grammäquivalent CO_2 wird z. B. diejenige Menge CO_2 bezeichnet, welche sich mit einem Grammäquivalent CaO zu einem Grammäquivalent CO_3Ca verbinden kann.

Grammmolekül. Eine noch gröfsere Bedeutung als den Äquivalentgewichten kommt in der Chemie und Elektrochemie den Molekulargewichten zu, welche wie bekannt ganze Vielfache der ersteren sind. Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Körper, welch' letztere die weitaus wichtigste Rolle auf allen Gebieten der Chemie spielen, werden später besprochen werden; stets sind die Molekulargewichte Relativwerte, bezogen auf denjenigen des Wasserstoffs = 2 (eigentlich 2,016) oder den des Sauerstoffs = 32. Wir übernehmen hier den Begriff Molekulargewicht ganz in demselben Sinn, in welchem es in der Chemie angewandt wird. So ist z. B. das von den Chemikern angegebene Molekulargewicht der Chlorwasserstoffsäure 36,46 und folglich ist ein Grammmolekül Chlorwasserstoffsäure $(HCl) = 36{,}46$ g, d. h. das einfache Äquivalentgewicht in Grammen, ein Grammmolekül Schwefelsäure = 98 g, das doppelte Grammäquivalent.

Die Grammmoleküle des Aluminiumchlorids $AlCl_3$ und Eisenchlorids $FeCl_3$ betragen 133,5 g bezw. 162,5 g, sind also dreimal so grofs als die entsprechenden Äquivalentgewichte. Neuerdings hat man die Bezeichnung Mol für Grammmolekül eingeführt.

Ebenso wie von einem Grammmolekül kann man auch von einem Grammion sprechen. Ein Grammion Chlor $(\bar{Cl})$ bedeutet 35,45 g Chlor im Ionenzustand, ein Grammion $\bar{S}\bar{O}_4$ wiegt 96 g (96 gleich der Summe der Atomgewichte). Entsprechend ist mit dem Grammatom eines Körpers sein Atomgewicht in Grammen gemeint; ein Grammatom Chlor (Cl) also = 35,45 g.

Konzentration. Soll die Zusammensetzung einer Lösung angegeben werden, so kommt für die theoretische Chemie in den meisten Fällen nicht das absolute Gewicht des gelösten Stoffes, sondern die Anzahl der gelösten Grammmoleküle in Betracht. Man bestimmt deswegen die Konzentration durch die Anzahl Grammmoleküle pro Liter und bezeichnet eine Lösung, welche ein Grammmolekül eines Körpers im Liter Lösung enthält als „1 normal“ (1 *n*) oder „normal“. Eine 0,1 normale

Lösung, von z. B. Chlorwasserstoffsäure, enthält nur 0,1 Grammmoleküle = 3,645 g im Liter; ebenso sind im Liter einer 1 normalen Schwefelsäure 98 g Schwefelsäure gelöst. Man spricht auch von äquivalent-normalen Lösungen und versteht z. B. unter einer äquivalent-normalen Schwefelsäurelösung eine Lösung welche ein Grammäquivalent, d. i. 49 g im Liter enthält. Um Verwechslungen zu vermeiden ist eine solche Lösung mit $1\,n\,\frac{1}{2}\,H_2\,SO_4$ zu bezeichnen.

Im allgemeinen ist mit „normal" molekularnormal gemeint.

Eine solche Bestimmung der Konzentration hat den Nachteil, dafs sie für ein und dieselbe Lösung nicht bei allen Temperaturen und Drucken gültig ist, da mit diesen Gröfsen sich das Volumen der Lösung ein wenig ändert. In dieser Hinsicht hat die übliche Angabe der Konzentration in Gewichtsprozenten gewisse Vorzüge. Indessen sind die Volumänderungen, die durch die Variationen von Temperatur und Druck vorkommen, besonders bei wässrigen Lösungen, sehr unbedeutend. Praktisch bestimmt man daher die Normalität für Zimmertemperatur (+ 18° C) und 1 Atm. Druck und läfst sie auch für andere Temperaturen und Drucke gelten. Bei genaueren Messungen kann es wohl nötig werden, durch Rechnung die gemachte kleine Vernachlässigung zu korrigieren.

Temperatur. Alle Angaben der Temperatur geschehen bei wissenschaftlichen Messungen in Celsiusgraden. Bei vielen Berechnungen, besonders in der mechanischen Wärmetheorie und ihren Anwendungen erweist es sich indessen als sehr vorteilhaft, als Nullpunkt der Temperaturskala nicht den Schmelzpunkt des Eises zu wählen, sondern den sog. „absoluten Nullpunkt" welcher 273° C tiefer liegt. Beträgt die Temperatur eines Körpers t Grade der gewöhnlichen Skala, so ist seine Temperatur in absoluter Zählung $T = 273 + t$. T wird die „absolute Temperatur" des Körpers genannt.

Mechanische Arbeit. Die Arbeit, welche zu leisten ist, um ein Kilogramm ein Meter hoch zu heben heifst Meterkilogramm. Bei wissenschaftlichen Messungen dient als Grundeinheit der Kraft die Dyne, d. i. diejenige Kraft, welche die Erde durch ihre Anziehung auf $\frac{1}{981}$ g ausübt. Da, wie oben erwähnt, als Einheit der Länge das Centimeter = 0,01 m angenommen ist, so ist das Kilogrammmeter, kgm = $9{,}81 \cdot 10^7$ cm

Dynen $= 9{,}81 \cdot 10^7$ Erg; 1 Erg = 1 cm Dyne ist nämlich das Arbeitsmaſs im C. G. S. System. Man hat durch Versuche festgestellt, daſs eine mechanische Arbeit von 426 Grammmetern oder 0,426 Kilogrammmetern erforderlich ist um eine kleine Kalorie (cal) zu erzeugen. Es ergiebt sich demzufolge

$$1 \text{ cal} = 9{,}81 \cdot 0{,}426 \cdot 10^7 = 0{,}418 \cdot 10^8 \text{ Erg.}$$

In der Elektricitätslehre ist die Arbeitseinheit das Voltcoulomb, d. h. diejenige Arbeit, welche ein Coulomb über das Potentialgefälle 1 Volt zu „heben" vermag. Für diese Gröſse gilt die Gleichung

$$1 \text{ Voltcoulomb} = \frac{1}{9{,}81} \text{ Kgm} = 0{,}24 \text{ cal.}$$

Arbeitsleistung; Effekt. Bei einer Arbeitsmaschine kommt hauptsächlich der absolute Wert der in der Sekunde geleisteten Arbeit in Betracht.

Als praktische Einheit hat man die Pferdekraft gewählt, welche einer Arbeit von 75 kgm in der Sekunde entspricht. Das elektrische Maſs des Arbeitseffektes ist das Voltampere oder Watt = 1 Voltcoulomb pro Sekunde (da 1 Am = 1 Coulomb pro Sekunde). Da das Watt eine zu kleine Einheit ist, um die Arbeitsleistung von Dynamomaschinen zu messen, so hat man dazu eine 1000mal gröſsere Einheit eingeführt, das Kilowatt. Offenbar ist

$$1 \text{ Kilowatt} = \frac{1000}{75 \cdot 9{,}81} = 1{,}36 \text{ Pferdekräfte.}$$

Arbeit bei der Volumänderung. Angenommen ein Körper besitze das Volum v cm³. Derselbe befinde sich in flüssigem Zustand in einem Cylinder von 1 cm² Durchschnitt und fülle denselben bis zur Höhe v. (Siehe Fig. 2). Auf der freien Oberfläche des Körpers laste vermittels eines belasteten Stempels ein Druck von P Dynen, welcher die Ausdehnung der Flüssigkeit verhindert.

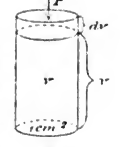


Fig. 2.

Wird jetzt die Flüssigkeit erwärmt, oder findet ein chemischer Vorgang in derselben statt, so ändert sich das Volum; es möge sich dabei um dv cm³ vergröſsern.

Damit diese Ausdehnung vor sich gehen kann, muſs der Stempel auf der Oberfläche der Flüssigkeit samt dem darauf

ruhenden Gewicht um die Strecke dv cm gehoben werden, wobei die Arbeit Pdv geleistet wird.

Hat man irgend einen beliebigen anderen Körper, welcher unter einem Druck, z. B. dem der Atmosphäre steht, so ist leicht ersichtlich, dafs in diesem Fall die Arbeit, welche bei der Ausdehnung des Körpers um dv cm³ geleistet wird Pdv Erg beträgt, wenn P den Druck in Dynen/cm² angiebt.

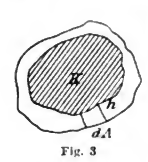


Fig. 3

Es soll in nebenstehender Fig. 3 die ursprüngliche Form des Körpers durch den inneren Teil K, die schliefsliche Form durch die äufsere Kontur dargestellt werden, und wir wollen von dem Körper ein kleines Oberflächenelement dA cm² betrachten.

Dasselbe hat sich um die Länge h cm verschoben und es beträgt sonach die von diesem Oberflächenelement verrichtete Arbeit $P \cdot dA \cdot h$ Erg, da ja auf dA der Druck PdA lastet. Bezeichnen wir das Volum hdA mit dw, so ist die Arbeit Pdw Erg, und soll die Berechnung für den ganzen Körper ausgeführt werden, so sind alle Produkte Pdw zu summieren. Da nun P auf allen Teilen der Oberfläche denselben Wert besitzt, und die Summe aller Volumina dw offenbar gleich der totalen Volumänderung dv ist, so wird, wie oben angegeben die gesamte Arbeit Pdv Erg.

Arbeit bei der Gasentwicklung unter konstantem Druck. Wir können jetzt beispielsweise die Arbeit berechnen, welche geleistet wird, wenn ein Gas sich unter konstantem Druck bildet, wie etwa beim Sieden des Wassers.

Der Einfachheit wegen wollen wir mit einem g Molekül (= 18 g) Wasser arbeiten, das bei 760 mm Druck (1 Atmosphäre) verdunsten soll. Berechnen wir diesen Druck in absolutem Mafs, so ergiebt sich, da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm² Querschnitt = 76 . 13,6 g ist

$$1 \text{ Atm.} = 76 \,.\, 13{,}6 \,.\, 981 = 1{,}014 \,.\, 10^6 \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}^2}\,.$$

Nun nimmt nach Avogadros Hypothese (siehe unten) ein g-Molekül bei 0° und 1 Atm. Druck einen Raum von 22400 cm³ ein; da nun nach Gay-Lussacs Gesetz die Volumina einer Gasmasse sich (bei konstantem Druck) verhalten wie die absoluten

Temperaturen, so wird das Volumen einer g-Molekel Wasserdampf, wie überhaupt eines jeden Gases bei 100° C,

$$v = \frac{22400}{273} \cdot 373 = 82 \cdot 373 \text{ cm}^3$$

und bei einer anderen absoluten Temperatur

$$v_T = 82\, T \text{ cm}^3.$$

Somit ist die Arbeit, welche aufzuwenden ist um eine g-Molekel in Dampfform überzuführen

$$P dv = 1{,}014 \cdot 82 \cdot 10^6\, T \text{ Erg} = 83{,}2 \text{ Megerg*)}.$$

Da nun, wie wir oben gesehen haben 1 cal = 41,8 Megerg, so ergiebt sich für die Verdampfungsarbeit umgerechnet in Kalorien folgender einfache Ausdruck:

$$A = \frac{83{,}2}{41{,}8}\, T \text{ cal} = 2\, T \text{ cal (genauer } 1{,}99\, T \text{ cal)}.$$

Die äufsere Arbeit, welche bei der Entwicklung einer g-Molekel eines Gases verbraucht wird, ist also, ausgedrückt in Kalorien, das Doppelte der absoluten Temperatur (2 T). Zur Bildung von 18 g Wasserdampf bei 100° wird demnach eine Arbeit geleistet entsprechend 2 . 373 = 746 cal.

Diese Arbeit ist unabhängig von der Gröfse des äufseren Druckes. Denn angenommen, der Druck betrage, anstatt wie in vorigem Beispiel 1 Atm., jetzt 2 Atm., so wird das Volum zufolge des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes nur halb so grofs wie vorhin. Im Ausdruck

$$P dv = A$$

steigt P zum doppelten und sinkt dv zum halben Wert des früheren; das Produkt bleibt folglich dasselbe und zwar gilt, wie leicht einzusehen, dieses Gesetz allgemein für jede beliebige Variation des Druckes.

Wärmeausdehnung der Gase unter konstantem Druck. In vollkommen analoger Weise ergiebt sich für ein Gas, welches von der absoluten Temperatur T auf $T + 1$ erwärmt wird und

*) Die Silbe Meg vor einer Mafsbezeichnung bedeutet 1 Million. Es ist also 1 Megerg = 1 Million Erg, 1 Megohm = 1 Million Ohm. Dagegen bezeichnet die Vorsilbe Mikro 1 Milliontel der entsprechenden Gröfse, z. B. ist 1 Mikrovolt = 10^{-6} Volt.

sich dabei vom Volum $v_T = 82\,T$ bis zu $v_{T+1} = 82\,(T+1)$ ausdehnt, die für ein *g* Molekül zu leistende Arbeit

$$A = \frac{83{,}2}{41{,}8} = 2 \text{ cal.}$$

Ausdehnung der Gase bei konstanter Temperatur. Es sei wieder eine g-Molekel eines Gases von der Temperatur T und dem Druck p Atm. gegeben: bei der Ausdehnung ändert sich der Druck p und zwar ist bekanntlich p umgekehrt proportional mit v. Die bei der Ausdehnung vom Volum v_0 bis zum Volum v_1 zu leistende Arbeit wird durch Integration von pdv erhalten: es ist

$$A = \int_{v_0}^{v_1} p\,dv.$$

Nun gilt für das g-Molekül eines Gases das Boyle-Mariottesche Gesetz

$$pv = p_0 v_0$$

und hieraus folgt, wenn $p_0 = 1 \text{ Atm} = 1{,}014 \frac{\text{Megadynen}}{\text{cm}^2}$ und $v_0 = 82\,T \text{ cm}^3$

$$p_0 v_0 = pv = 2\,T \text{ cal.}$$

Führt man dieses Resultat in obigen Ausdruck für A ein, so ergiebt sich

$$A = 2\,T \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v} \text{ cal} = 2\,T \ln \frac{v_1}{v_0} \text{ cal} = 2\,T \ln \frac{p_0}{p_1} \text{ cal.}$$

Da in die schliefsliche Formel nur das Verhältnis zwischen dem Volum oder Druck am Anfang und dem am Ende des Prozesses eingeht, so ist es, wie leicht ersichtlich gleichgültig, in welchem Mafs diese gemessen werden. Zur Vereinfachung verwandeln wir die natürlichen Logarithmen in gewöhnliche (dekadische) und erhalten

$$A = 4{,}605\,T \log \frac{v_1}{v_0} \text{ cal} = 192{,}5\,T \log \frac{v_1}{v_0} \text{ Megerg.}$$

Um also eine *g* Molekel Sauerstoff (32 g) bei 0° soweit auszudehnen, dafs der Druck von 760 mm auf 76 mm sinkt, ist eine Arbeit von $192{,}5 \times 273 = 52550$ Megerg $= 1257$ cal erforderlich. Diese Arbeit bezw. Wärme wird der sich aus-

dehnenden Gasmasse entzogen und mufs ihr, da ja die Temperatur während des Prozesses konstant auf 0° gehalten werden soll, von aufsen zugeführt werden, damit keine Abkühlung eintrete. Man nennt eine solche bei konstanter Temperatur vor sich gehende Ausdehnung isotherm.

Arbeitet man statt mit einer g-Molekel mit n g-Molekülen, so ist einfach die Arbeit die n-fache ohne dafs im übrigen das Resultat geändert wird.

2. Kapitel.

Ältere elektrochemische Anschauungen.

Die ersten elektrochemischen Arbeiten. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts war man eifrig damit beschäftigt die auffallenden Wirkungen zu studieren, welche die Elektricität auszuüben vermag. Es waren damals nach unsern Begriffen träge arbeitende Friktionselektrisiermaschinen im Gebrauch, deren Wirksamkeit man dadurch zu erhöhen suchte, daſs man Riesenexemplare konstruierte, von denen das berühmteste sich im Teyler'schen Museum in Haarlem befindet. Bei Versuchen mit solchen Maschinen fand Pater Beccaria vor etwa 130 Jahren, daſs einige Metalle aus ihren Kalken (Oxyden) „revivificiert" d. h. reduciert wurden, wenn man zwischen zwei Stücken derselben elektrische Funken überschlagen lieſs. Auf diese Weise erhielt er Zink und Quecksilber. Etwas später untersuchte der berühmte Chemiker Priestley die Einwirkung des elektrischen Funkens auf Luft und beobachtete dabei die Bildung einer Säure. Er selbst hielt dieselbe für Kohlensäure, bis Cavendish sie richtig als Salpetersäure erkannte. Van Marum studierte das Verhalten verschiedener anderer Gase in der Funkenstrecke und stellte Experimente an über den Durchgang der Elektricität durch Flüssigkeiten. Schon Priestley hatte entdeckt, daſs der elektrische Funke in Öl und Äther Gase erzeugt, und wies die Entwicklung von Wasserstoff nach.

Die erste wirkliche Elektrolyse wurde von Deimann und Paets van Troostwyk in Haarlem (1789) ausgeführt, welchen es gelang, Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Bei den Versuchen dieser Forscher befand sich Wasser in einer cylindrischen oben geschlossenen Röhre, in deren oberen Teil ein Metalldraht eingeschmolzen war. Ein anderer Metalldraht war in das untere Ende der Röhre eingeführt, welches in eine mit

Wasser gefüllte Schale tauchte. Wenn nun die Funken durch das Wasser schlugen, so entwickelten sich an den Metalldrähten Gasblasen, stiegen in der Röhre auf und verdrängten allmählich das Wasser. Sobald die Wassersäule unter die obere Elektrode sank, explodierte das Gas, welches aus einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff bestand. Dieses Experiment wurde später mit Silberdrähten und Silbersalzlösung von Ritter wiederholt, der dabei die Beobachtung machte, dafs der negative Pol von ausgefälltem Silber überzogen wurde. Nach dem Wechseln der Pole wurde das Silber am einen Pol wieder aufgelöst und am anderen Pol, der nun der negative geworden war, niedergeschlagen. Bei Deimanns Versuch hatte sich zugleich Sauerstoff und Wasserstoff, sowohl am positiven als am negativen Pol gebildet, woraus hervorgeht, dafs dieser Vorgang, im Gegensatz zu dem von Ritter beobachteten kein rein elektrolytischer war.

Galvani und Volta. Galvanis und besonders Voltas Entdeckungen änderten die Sachlage in hohem Grade. Volta ordnete 1795 die Metalle nach ihrem Verhalten beim galvanischen Experiment in eine Reihe ein, und Ritter zeigte 1798, dafs sich die gleiche Aufeinanderfolge der Metalle ergiebt hinsichtlich ihrer Fähigkeit, sich gegenseitig aus ihren Salzen zu verdrängen.

Seit den Untersuchungen mit Voltas Säule (1800) traten die physiologischen und optischen Erscheinungen immer mehr gegen die chemischen in den Hintergrund. Im Gegensatz zu den Elektrisiermaschinen lieferten nämlich die Säulen grofse Elektricitätsmengen von verhältnismäfsig niedrigem Potential. Nicholson und Carlisle studierten das Auftreten von Sauerstoff und Wasserstoff an in Salzwasser befindlichen Goldelektroden, welche mit den Polen der Volta'schen Säule verbunden waren, und beobachteten, dafs Lackmustinktur am positiven Pol durch die dabei entstehende Säure rot gefärbt wurde.

Einige Jahre später machte Davy seine glänzenden elektrochemischen Entdeckungen. Es gelang ihm, die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden, welche vorher als einheitliche Körper galten, zu zersetzen und die Metalle rein zu erhalten. Weitere Fortschritte auf diesem Weg, schwer reducierbare Metalle darzustellen, machten später Bunsen und seine Schüler.

Die Arbeiten von Berzelius. Im Jahre 1807 veröffentlichte J. J. Berzelius gemeinschaftlich mit Baron Hisinger seine Erstlingsarbeit, welche die Grundlage seiner späteren elektrochemischen Theorie bildete. Die beiden Forscher kamen zu folgenden Resultaten:

Neutralsalze werden vom elektrischen Strom zerlegt. Im allgemeinen werden chemische Verbindungen vom elektrischen Strom gespalten und ihre Bestandteile an den Polen angesammelt.

Zum negativen Pol wandern die brennbaren Stoffe, die Alkalien und Erden, nach dem positiven Pole gehen der Sauerstoff, die Säuren und die oxydierten Körper. So z. B. geht der Stickstoff im Ammoniak mit dem Wasserstoff zum negativen Pol, in der Salpetersäure dagegen mit dem Sauerstoff zum positiven Pol.

Die Mengen der zerlegten Stoffe verhalten sich wie die Mengen der Elektricität, und diese stehen im Verhältnis zu der Berührungsfläche zwischen dem Metall, der Säule und ihrem feuchten Leiter. Auch ist die Menge der zerlegten Stoffe proportional mit dem elektrischen Leitvermögen der Lösung.

Die chemischen Prozesse bei der Elektrolyse werden bestimmt: Erstens durch die Verwandtschaft der Bestandteile zu den Metallen der Pole. Zweitens durch die gegenseitige Verwandtschaft der Bestandteile. Drittens durch die Cohäsion (Löslichkeit) der neuen Verbindungen.

Hauptsächlich auf diese und ähnliche Versuchsergebnisse gründeten Berzelius und sein Vorgänger Davy ihre Theorien, welche in folgendem kurz dargestellt werden sollen.

Davy's elektrochemische Theorie. Davy wies zunächst nach, dafs man Säuren und Basen nicht, wie man irrtümlich angenommen und gefunden hatte, aus reinem (salzfreien) Wasser darstellen kann. Bei der Anwendung reinen Wassers und eines goldenen Gefäfses bleibt nämlich die Bildung von Säure und Basis aus, während aus Gefäfsen von Gips, Flufsspath, Schwerspath, Basalt, Lava oder Glas teilweise Salze gelöst werden, wodurch die früher erhaltenen Resultate erklärlich wurden.

Die chemische Affinität beruht auf den elektrischen Eigenschaften der Atome, ihre Anziehung ist die Folge ihrer elektrischen Ladung. Die Ursache der Ladung ist nach Davy im

Kontakt der Atome zu suchen, da, wie Volta bewiesen zu haben glaubte, zwei Körper bei der Berührung sich mit entgegengesetzter Elektricität laden. Die Elektrolyse besteht in einer Zurückführung der Atome in den Zustand vor ihrer Vereinigung. Aus dem Zeichen des Pols, an welchem sich die Atome abscheiden, kann man auf den Sinn ihrer Ladung schliefsen, welcher demjenigen des Pols entgegengesetzt ist.

Im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten war Davy der Meinung, die Elektrolyse sei der Hauptsache nach ein primärer Vorgang, d. h. der Strom zerlege die Elektrolyte direkt.

Berzelius' Theorie unterschied sich von derjenigen Davys wesentlich in einem Punkt: Berzelius nahm an, dafs die Atome nicht erst bei der gegenseitigen Berührung elektrisch werden, sondern schon von vornherein geladen sind, — eine Ansicht, zu welcher bereits Schweigger gekommen war, ohne indessen damit durchzudringen. Die entgegengesetzten Arten der Elektricität, welche an verschiedenen Punkten der Atome konzentriert sind, wirken nach aufsen hin nicht gleichartig, sondern mit verschiedener Stärke.

Die beiden Elektricitätsmengen brauchen deswegen nicht ungleich grofs zu sein. Denn in einem Magneten mit zwei gleich starken Polen kann auf kurze Entfernung der eine Pol vermöge einer höheren Konzentration des Magnetismus kräftiger nach aufsen hin wirken als der andere. Ähnlich verhalten sich die Atome, welche ebenfalls zwei (elektrische) Pole besitzen, sodafs die am stärksten geladenen Atome nicht notwendig die stärkste Verwandtschaft zeigen. Je nachdem die Wirkung des positiven oder negativen Poles mehr hervortritt, zeigt der Körper positive oder negative Eigenschaften, d. h. er wird vom negativen oder positiven Pol der Volta'schen Säule angezogen.

Da in allen Verbindungen der Sauerstoff zum negativen Pol geht, so galt der Sauerstoff als der am meisten negative unter allen Stoffen. Aus ähnlichen Gründen hielt man Kalium (später Cäsium) für das positivste Element. Nach dem Sauerstoff kam Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w., welche aus ihren Verbindungen alle am positiven Pol abgeschieden werden. Diese negativen Körper bilden mit Sauerstoff starke Säuren, welche sich ebenfalls am positiven Pol ausscheiden. Unmittelbar an die negativen Körper reihte Berzelius diejenigen Metalle (sämt-

lich positive Stoffe) an, welche mit Sauerstoff Säuren zu bilden vermögen, und zwar standen sie ersteren um so näher, je stärker die Säuren waren. Ferner stellte er die Körper, welche mit Sauerstoff schwer reducierbare Verbindungen bilden, an das positive Ende der Serie, unter der Annahme, dafs die Verbindungen um so beständiger sind, je stärkere Ladung der positive Bestandteil besitzt.

Metalle, welche andere aus ihren Verbindungen auszutreiben vermögen, wurden als die positiveren betrachtet, und Stoffe von gleichartigen chemischen Eigenschaften zusammengestellt. Lag ein Element nach seinen chemischen Eigenschaften zwischen zwei andern, wie z. B. Brom zwischen Chlor und Jod, so wurde es auch entsprechend zwischen diese eingeordnet.

Auf diese Weise stellte Berzelius nach verschiedenen Änderungen folgende sog. *elektrochemische Reihe* auf, in welcher die negativen Stoffe voranstehen:

Sauerstoff	Kohle	Kupfer	Yttrium
Schwefel	Antimon	Uran	Beryllium
Selen	Tellur	Wismuth	Magnesium
Stickstoff	Tantal	Zinn	Calcium
Fluor	Titan	Blei	Strontium
Chlor	Kiesel	Cadmium	Baryum
Brom	Wasserstoff	Kobalt	Lithium
Jod	Gold	Nickel	Natrium
Phosphor	Osmium	Eisen	Kalium.
Arsenik	Iridium	Zink	
Chrom	Platin	Mangan	
Vanadin	Quecksilber	Cerium	
Molybdän	Rhodium	Thorium	
Wolfram	Palladium	Zirkonium	
Bor	Silber	Aluminium	

Wie aus Gesagtem hervorgeht, hat diese Reihe eigentlich nur die Bedeutung eines chemischen Schemas und ist recht mangelhaft und willkürlich, was auch aus den zahlreichen Änderungen hervorgeht. Indessen hat dieselbe eine äufserst wichtige Rolle in der Entwicklung der Wissenschaft gespielt und

ist hier aufgenommen, da ihr gewissermafsen ein orientierender Charakter zukommt. Mit der Elektricitätslehre steht sie kaum in Zusammenhang; sie ist vielmehr als ein Versuch zu betrachten, die Hauptthatsachen der berzelianischen Chemie zusammenfassend darzustellen.

Grotthuss' Kette. Es war nun notwendig zu erklären, weshalb die Ionen vom elektrischen Strom nur an den Polen ausgefällt werden. Zuerst glaubte man (Ritter), dafs durch die Verbindung von Wasser mit negativer Elektricität Wasserstoff, von Wasser mit positiver Elektricität Sauerstoff gebildet würde. Grotthuss trat im Jahre 1805 mit seiner lange Zeit hindurch herschenden Anschauung hervor, dafs die Moleküle eines Elektrolyten sich polar zu Ketten anordnen; nach dieser Hypothese wenden z. B. in einer Chlorkaliumlösung alle Moleküle ihre positiv geladene Kaliumseite der negativen Elektrode, die Chlorseite dagegen der positiven Elektrode zu. (Vergl. Fig. 4).

Bei der Elektrolyse wird am negativen Pol das zunächstliegende Kaliumatom, am positiven Pol das nächste Chloratom ausgefällt. Es verbindet sich nun das Chlor des ersten Moleküls mit dem Kalium des zweiten u. s. w., worauf sich die neugebildeten Moleküle so drehen, dafs sie wieder ihre ursprüngliche Richtung erlangen. Sowohl Grotthuss als auch Davy und Faraday hatten die Vorstellung, dafs die Elektroden sozusagen Thüren seien, durch welche die beiden Elektricitäten in die Flüssigkeit eintreten, um sich mit den nächsten Ionen zu vereinigen, worauf sich die übrigen zwischen den Elektroden gewissermafsen von selbst ordnen sollten.

$$- \,|\, \oplus\ominus \frown \oplus\ominus \frown \oplus\ominus \,|\, +$$

K Cl

Fig. 4.

Diese Anschauung kann nicht richtig sein, da in einer cylindrischen Flüssigkeitssäule die elektrische Kraft überall gleich stark wirkt; (das Potentialgefälle pro Centimeter treibt die geladenen Ionen; vergl. oben S. 6).

Theorie von Ampère. Im Gegensatz zu Davy und Berzelius nahm schon Ampère (1821) an, dafs die Atome eine gewisse unveränderliche Menge Elektricität mit sich führen, die einen positive, die anderen negative. Die auf den Atomen befindliche Elektricität bindet gleich viel der entgegengesetzten Art im umgebenden Raum. Treffen sich ein positives und ein

negatives Atom, so wird die in ihrer Umgebung gebundene Elektricität frei und die Ladungen der beiden Atome binden sich gegenseitig, wodurch eine Vereinigung der Atome erfolgt, welche neutrale Reaktion zeigt.

Nach Berzelius sind hingegen die Atome polar geladen nach folgendem Schema: $\overset{K}{(-\ +)}\ \overset{Cl}{(-\ +)}$. Treten sie zusammen, so wird negative Elektricität von *K*, positive von *Cl* frei, und es entsteht $\overset{K}{(+)}\overset{Cl}{(-)}$.

Dadurch sollten bei den Reaktionen die Wärme- und Lichterscheinungen entstehen. Diese und ähnliche Spekulationen von Fechner und de la Rive, Schönbein und Magnus waren indessen äusserst schwankend und konnten nur für kurze Zeit die Aufmerksamkeit erregen.

Faradays Gesetz. Faraday entdeckte im Jahre 1834 sein Gesetz, dafs jedes Äquivalent die gleiche Menge Elektricität bindet, sodafs ein Zinkatom doppelt so viel, ein Aluminiumatom dreimal so viel Elektricität aufnimmt als ein Wasserstoffatom (vergl. S. 7). Berzelius bekämpfte dieses Gesetz auf das heftigste, da es in hohem Grade mit seiner vorher gefafsten Ansicht im Widerspruch stand.

Hittorfs Arbeiten. Im Verlauf der Fünfziger Jahre verfafste Hittorf seine grundlegenden Arbeiten über die Wanderung der Ionen, welche indessen in jener Zeit wenig Beachtung fanden. Wir werden später auf dieselben zurückkommen.

Faraday-lecture von Helmholtz. Im Jahre 1881 behandelte Helmholtz, der hervorragendste Vertreter der exakten Naturwissenschaften dieser Zeit, in einer Faraday-Vorlesung die damals moderne Entwicklung der Faraday'schen Ideen über Elektricität. Aus seiner Darstellung, welche ein Bild der bestbegründeten elektrochemischen Anschauungen jener Periode giebt, entnehmen wir folgende kurze Übersicht.

Da die Elektricitätsmenge auf einem Atom entweder gleich oder ein ganzes Vielfaches derjenigen eines Wasserstoffatoms ist, so schlug Helmholtz dafür eine Einheit vor, die Atomladung. Die Elektricität sollte sich in der Materie in diskreten einheitlichen Teilen befinden, welche den Atomen entsprechen. Das

gleiche Atom kann sowohl positiv als negativ geladen vorkommen, wie z. B. der Schwefel negativ im Schwefelwasserstoff, positiv im Schwefelsäureanhydrid (SO_3).

Nach Helmholtz sind alle Körper Elektrolyte und, mehr oder weniger, Leiter der Elektricität. Nach einem 24stündigen Versuch den „Nichtleiter“ Terpentin zu elektrolysieren, zeigte ein Elektrometer zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz an, d. h. es war Polarisation eingetreten, ein Zeichen von vorhergegangener Elektrolyse. (8 Dll riefen eine Polarisation hervor von 0,3 Dll in Äther, Öl und Terpentin, von 0,8 Dll in Benzol). Desgleichen erhielt Helmholtz eine Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Metallen, wie Kupfer und Zink, welche durch Glas, Harz, Schellack, Paraffin oder Schwefel, die besten der bekannten Isolatoren, getrennt waren und zeigte, dafs dieses Ergebnis nicht auf der hygroskopischen Feuchtigkeit beruhte. Er hob die aufserordentliche Gröfse der elektrischen Kräfte hervor, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser binden, wodurch sie die Eigenschaften dieser Stoffe bei ihrer Vereinigung vollkommen zu verändern vermögen.

Die Fähigkeit eines Metalls, ein anderes aus seinen Verbindungen zu fällen, deutete Helmholtz durch die gröfsere Verwandtschaft zur positiven Elektricität. In diesem Sinne sei die Reihe von Berzelius zu verstehen. Auch sollte sich hieraus der Voltaeffekt ergeben.

Jede Valenz entspricht einer einfachen Ladung, deswegen verbinden sich die Atome in multiplen Proportionen. Bei ungesättigten Verbindungen mit zwei freien Valenzen ist anzunehmen, dafs die eine ungebundene Valenz einer positiven, die andere einer negativen Ladung entspricht. Ungesättigte Verbindungen mit einer ungeraden Zahl freier Valenzen sollen nur bei hohen Temperaturen vorkommen und einen Überschufs (eine Einheitsladung) der einen Art Elektricität besitzen. Stickoxyd, NO, mit *einer* freien Valenz, bietet dabei grofse Schwierigkeiten da es in der Kälte beständig ist und die Elektricität nicht leitet.

Schliefslich betonte Helmholtz die grofse Bedeutung der Elektrochemie.

---

3. Kapitel.

Gesetze von Avogadro und van't Hoff.

Boyle-Mariottes Gesetz. Befindet sich ein Gas in einem Gefäfs von veränderlichem Volumen, etwa in einem Cylinder mit beweglichem Stempel, so ändert sich bei Verschiebung des Stempels der Druck p im umgekehrten Verhältnis zum Volumen v, sodafs z. B. einem doppelt so grofsen Druck ein halb so grofses Volumen entspricht, was durch die allgemeine Formel ausgedrückt wird

$$p \,.\, v = \text{konstant.}$$

Boyle bewies dieses Gesetz für Drucke über einer Atmosphäre, Mariotte etwas später für niedrigere Drucke.

Gay-Lussacs Gesetz. Obige Beziehung gilt für eine bestimmte gegebene Temperatur. Ändert sich diese, so steigt, wie Gay Lussac fand, das Produkt für jeden Celsiusgrad um $\frac{1}{273}$ seines Wertes bei 0°. Das Produkt ist mit andern Worten proportional der absoluten Temperatur T.

$$pv = \text{konst. } T.$$

Avogadros Gesetz. Schliefslich zeigte Avogadro, dafs die Konstante in der vorhergehenden Formel für alle Gase gleich ist, sobald man die Menge eines Grammmoleküls Gas in Betracht zieht. In der gebräuchlichen Formulierung

$$pv = RT$$

ist $R = 84688$, wenn p in g/cm^2 und v in cm^3 gemessen wird.

Es ergiebt sich z. B. für 1 g-Molekül Sauerstoff die Dichte bei 0° und Atmosphärendruck nach Regnault zu 0,00143011, woraus hervorgeht, dafs unter diesen Verhältnissen ($T = 273$, $p = 1033{,}6$ g/cm^2) das Volumen eines Gramms $1 : 0{,}00143011 = 699{,}3$ cm^3 und von 32 Gramm $32 \times 699{,}3$ cm^3 beträgt, woraus folgt

$$1033{,}6 \times 32 \times 699{,}3 = 273\,R$$
$$\text{und} \quad R = 84688.$$

Rechnet man, wie es oft geschieht, den Druck nicht in g/cm^2, sondern in mm Hg, so wird R 1,36 mal kleiner also $R = 62265$.

Eine andere, zu Berechnungen äufserst anwendbare Fassung der Avogadro'schen Regel haben wir bereits oben gefunden, nämlich

$$pv = 2\,T \text{ cal},$$

worin also R den Wert 2, genauer 1,99 besitzt (Siehe S. 13).

Mit Hilfe dieser Gleichung läfst sich für eine gegebene Gasmasse Druck, Volum oder Temperatur berechnen, wenn zwei dieser Gröfsen gegeben sind.

Soll beispielsweise ermittelt werden, wie viele Liter gesättigten Wasserdampfes ein Liter Wasser bei 0°, also einer Dampfspannung von 4,60 mm entwickelt, so ist folgendermafsen zu rechnen:

In unserer Formel $pv = RT$ ist $p = 4{,}6$, $R = 62265$ und $T = 273$ zu setzen, woraus wir erhalten $v = 3612000$ cm³, einen Wert, welcher für ein g-Molekül = 18 g Wasser gilt. Ein Liter Wasser wiegt bei 0° 999,9 g, enthält also 55,55 g-Moleküle, und nimmt also in Gasform ein 55,55 mal so grofses Volumen ein als das eben berechnete, d. h. 205600 Liter.

Gesetz von van der Waals. Die Beziehung $pv = RT$ stellt ein Grenzgesetz dar, d. h. sie wird erst bei sehr grofsen Verdünnungen streng gültig. Bei mittleren und hohen Drucken machen sich die zwischen den Molekeln wirkenden Kräfte, sowie das von den Molekeln eingenommene Volumen geltend. Indem van der Waals wegen dieser Gröfsen Druck und Volumen korrigierte, gelangte er zu seiner Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

welche also zwei neue Konstanten, a und b, entsprechend Funktionen des „inneren Druckes“ und des Molekularvolumens enthält, und sich der Erfahrung in weitem Umfang sehr gut anschliefst.

Isotonische Lösungen. Pflanzenteile, welche Wassermangel leiden, vermögen, wenn sie ins Wasser gelegt werden, dieses teilweise aufzunehmen ohne dafs dabei etwas vom Zellinhalt austritt — eine Thatsache, welche den Physiologen lange bekannt war. Weitere Versuche mit Salzlösungen und Pflanzen-

zellen ergaben, dafs bei einer gewissen Konzentration der Lösung zwischen ihr und dem Zellinhalt Gleichgewicht herrscht. Ist die Lösung verdünnter, so dringt Wasser in die Zelle hinein, ist sie konzentrierter, so tritt Wasser aus der Zelle aus. Diejenige Salzlösung, welche mit dem Zellsaft im Gleichgewicht steht, ist, wie man sagt, mit diesem isotonisch oder isosmotisch. Indem man mit denselben oder mit gleichen Zellen arbeitete, — man nahm Zellen, welche in gleichförmig entwickelten Pflanzenteilen unmittelbar nebeneinander lagen — konnte man diese mit den Lösungen verschiedener Stoffe vergleichen, und so die Konzentrationen verschiedener solcher Lösungen bestimmen, welche mit den Zellen isotonisch sind. Diese Lösungen sind auch unter sich isotonisch.

So fand de Vries, welcher eine Menge derartiger Untersuchungen hauptsächlich mit Präparaten von Tradescantia discolor und Begonia manicata ausführte, dafs Lösungen, welche im Liter äquivalente Mengen der nahe verwandten Salze Kalisalpeter, Natronsalpeter und Chlorkalium enthielten, miteinander isotonisch sind. Dagegen hat 1 g-Molekül Chlorkalium im Liter einer Lösung die gleiche Wirkung wie 1,7 g-Moleküle Rohrzucker oder Glycerin.

Die angewandten Pflanzenpräparate werden in der zu untersuchenden Salzlösung unter ein Mikroskop gebracht. Jede Zelle ist umgeben von einer festen Zellmembran, welche vermittels Poren sowohl für Wasser als für darin gelöste Stoffe durchlässig ist. Innerhalb dieser Zellwand befindet sich der eigentliche Zellinhalt, der Protoplast. Giebt derselbe Wasser an die Umgebung ab, so zieht er sich zusammen und sondert sich von der Zellwand, zuerst an den Ecken derselben, ab (Plasmolyse) (Fig. 5b). Wird sehr viel Wasser ausgeschieden, so ballt sich der Protoplast zu einem Klumpen zusammen, welcher nur mehr durch einige feine Fäden an der Zellwand hängt, (Fig. 5c) wie nebenstehende Figuren zeigen. Der Zellinhalt kann von der Zellmembran nach der Behandlung mit Farbstoffen (Methylviolett u. a.) leicht unterschieden werden.

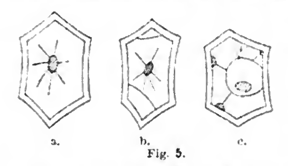


Fig. 5.

Halbdurchlässige Wände. Es ist der lebenden Zelle eigentümlich, wohl das Wasser, aber nicht die darin gelösten Salze zum oder vom Protoplasten durchgehen zu lassen.

Diese Eigenschaft verliert die Zelle nach dem Tod oder unter der Einwirkung gewisser Gifte. Eine künstliche Zelle mit ähnlichen Eigenschaften ist natürlich in hohem Grade wertvoll. Die Darstellung einer solchen gelang dem Physiologen Traube, indem er in einem porösen Thoncylinder eine dünne kolloidale Schicht Ferrocyankupfer ausfällte. Mit solchen sog. *semipermeablen Membranen* hat Pfeffer zahlreiche und sehr merkwürdige Versuche ausgeführt.

Osmotischer Druck. Pfeffer füllte einen porösen Thoncylinder *A* (Fig. 6) mit Kupfersulfatlösung und stellte ihn in eine Lösung von Ferrocyankalium. Ungefähr in der Mitte der Thonwand trafen sich die beiden hineindiffundierenden Lösungen und liefsen eine feine Ferrocyankupfermembran entstehen, welche allmählich stärker wurde. Die Zelle *A*, deren Wand nur als mechanische Stütze dient, wurde nun ausgespült und ganz mit Rohrzuckerlösung angefüllt. Auf den Cylinder wurde ein mit Manometer *M* versehener Deckel *L* sorgfältig aufgekittet und gedichtet, worauf der ganze Apparat in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gestellt wurde. Das Wasser drang nun in die Rohrzuckerlösung ein, wodurch der Druck in der Zelle bis zu einem gewissen Grenzwert stieg, bei welchem offenbar Wasser weder aus der Zelle heraus noch in dieselbe hineindiffundierte. Das Gleichgewicht wurde schneller erreicht, wenn Quecksilber in den offenen Schenkel des Manometers gefüllt wurde. Steigerte man den Druck über diesen Grenzwert, welcher der *osmotische Druck* der betr. Zuckerlösung genannt wird, so wurde dadurch Wasser aus der Zelle in das umgebende Bad geprefst.

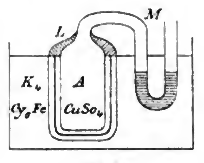


Fig. 6.

Pfeffer untersuchte zunächst das Verhalten verschieden konzentrierter Zuckerlösungen, und fand folgende Werte:

Zuckergehalt in Gewichtsprozent	1	2	2,74	4	6
Osmotischer Druck	535	1016	1513	2082	3075 mm *Hg*
Osmotischer Druck: Zuckergehalt	535	508	554	521	513 „ „

Die Zahlen der letzten Zeile sind sehr angenähert gleich, wenigstens innerhalb der recht beträchlichen Versuchsfehler. ***Es ist also der osmotische Druck einer Zuckerlösung proportional mit dem Gehalt oder der Anzahl Moleküle in der Volumeinheit.*** Dies Verhalten entspricht vollkommen dem des Gasdruckes, welcher nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz umgekehrt proportional dem vom Gase eingenommenen Raum, d. h. direkt proportional der Konzentration desselben ist.

Auch mit anderen Lösungen, wie z. B. von Gummi, Dextrin, Kaliumsulfat und Salpeter stellte Pfeffer Versuche an, von welchen die letzteren angeführt werden mögen:

Salpetergehalt in Prozenten	0,80	1,43	3,3	
Osmotischer Druck	1304	2185	4368	mm *Hg*
Osmotischer Druck: Salpetergehalt	1630	1530	1330	„ „

Der osmotische Druck ist hier nicht vollkommen proportional mit dem Salzgehalt, sondern wächst langsamer als dieser. Die Ursache dieser Abweichung liegt hauptsächlich darin, dafs, wie Pfeffer nachwies, die Scheidewand für das Salz, besonders bei höheren Drucken nicht ganz undurchdringlich ist.

Aus den erwähnten Arbeiten ging ferner hervor, dafs der osmotische Druck langsam mit der Temperatur zunimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

Temp.	Osm. Druck beob.	Osm. Druck berechnet
6,8°	50,5	50,5
13,5	52,1	51,7
14,2	53,1	51,8
22,0	54,8	53,2

Die Zahlen der letzten Reihe sind unter der Annahme berechnet, dafs der osmotische Druck ebenso, wie nach Gay-Lussacs Gesetz der Gasdruck, proportional mit der absoluten Temperatur wächst, was nach später angestellten Betrachtungen der Fall sein mufs. Einen strengeren Beweis für diesen Satz liefern zwar Pfeffers Ziffern nicht, aber sie zeigen wenigstens, dafs die Richtung des Einflusses die geforderte ist.

Schliefslich soll untersucht werden, ob Avogadros Gesetz auch für den osmotischen Druck gilt, d. h. ob für gelöste Körper

die Konstante R der Formel $pv = RT$ denselben Wert annimmt wie für Gase.

Bei der absoluten Temperatur 279,8 übt der Rohrzucker in 1-prozentiger Lösung einen Druck von 505 mm *Hg* aus. Da das Molekulargewicht des Rohrzuckers 342 beträgt, so kommt ein g-Molekül auf 34200 cm³, wenn 1 g dieser Substanz in 100 cm³ enthalten ist.

Aus der Gleichung

$$505 \times 34200 = R\,279{,}8$$

folgt

$$R = 61720$$

anstatt des für Gase gefundenen Wertes 62265 (Vergl. S. 25).

Van't Hoff war es, welcher zuerst diese Rechnung anstellte und dadurch auf die grofse Ähnlichkeit aufmerksam wurde, welche zwischen dem Gasdruck und dem osmotischen Druck gelöster Körper besteht. Er sprach den Satz aus, dafs die Gasgesetze auch für verdünnte Lösungen gelten, wenn der Gasdruck durch den osmotischen Druck ersetzt wird.

Die aufeinander folgenden Gesetze von Boyle-Mariotte, anwendbar auf alle Gase bei konstanter Temperatur, dann von Gay-Lussac, für die einzelnen Gase bei allen Temperaturen, weiter von Avogadro für alle Gase bei allen Temperaturen und endlich von van't Hoff gültig für alle im Raum fein verteilten Stoffe bei jeder Temperatur bilden eine der schönsten Entwicklungsreihen der Naturwissenschaft.

Von allen Gesetzen über die Materie, welche wir besitzen, ist das von van't Hoff eines der allgemeinsten.

Der osmotische Druck der Gase. Experimente mit halbdurchlässigen Wänden bieten im allgemeinen Schwierigkeiten, da der Druckausgleich nur sehr langsam fortschreitet. Die besten Resultate erhält man beim Arbeiten mit Gasen. Ramsay führte einen von mir vorgeschlagenen Versuch auf folgende Weise aus.

Zwei Gefäfse, *A* und *B*, (Fig. 7) versehen mit je einem Manometer m_1 bezw. m_2 sind durch eine Wand aus Palladium *P* voneinander getrennt. Der eine Raum (*A*) wird mit Wasserstoff, der andere (*B*) mit Stickstoff gefüllt, beide bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur; die beiden Manometer zeigen dann auf Null, d. h. die Manometerflüssigkeit steht in beiden Schenkeln gleich hoch. Nun wird der Apparat (ohne die Manometer) bis über 600° erhitzt. Heifses Palladium hat die merkwürdige

Eigenschaft, Wasserstoff aber nicht Stickstoff aufzunehmen und durchgehen zu lassen; dadurch kann Wasserstoff von *A* nach *B* eindringen bis der Druck des Wasserstoffs auf beiden Seiten gleich ist, nämlich $^1/_2$ Atmosphäre, wenn *A* und *B* gleiches Volum besitzen. Hat sich darnach der Apparat wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, so findet man in *B* Stickstoff von 1 Atm. Druck und Wasserstoff von $^1/_2$ Atm., in *A* dagegen nur Wasserstoff von $^1/_2$ Atm. Druck. Der Überdruck in *B* kann der osmotische Druck des Stickstoffs genannt werden. In diesem Falle ist es ja klar, dafs der osmotische Druck des Stickstoffs in *B* (nach dem Dalton'schen Gesetz) gleich dem Druck ist, welcher herrscht, wenn er in Gasform den Raum *B* allein einnimmt.

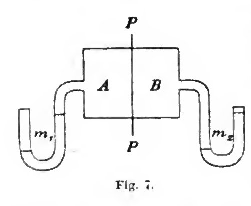


Fig. 7.

Ein solcher Versuch kann bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure und Wasserstoff ausgeführt werden, wobei das Palladiumblech durch eine Kautschukmembran zu ersetzen ist. Kautschuk löst nämlich viel (etwa 60mal) mehr Kohlensäure als Wasserstoff, wodurch die Kohlensäure verhältnismäfsig schnell von *A* nach *B* gelangen kann, während der Wasserstoff fast ganz in *B* bleibt. Vollkommenes Gleichgewicht tritt in diesem Falle offenbar ein, wenn sich Wasserstoff und Kohlensäure gleich zwischen *A* und *B* verteilt haben. Aber im Anfang beobachtet man ein schnelles Ansteigen des Manometers m_2, welches dann nach einiger Zeit langsam wieder sinkt. In Bezug auf Kohlensäure und Wasserstoff ist also Kautschuk keine vollkommen halbdurchlässige Wand: eine solche Unvollkommenheit wird man übrigens bei den allermeisten semipermeablen Membranen finden.

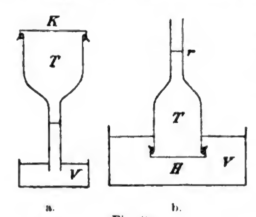


Fig. 8.

Man kann diesen Versuch so anstellen, dafs man die Öffnung eines Trichters *T* (Fig. 8a) mit einer Kautschukhaut *K* überzieht, den Trichter mit Kohlensäure füllt, und dessen enge Aus-

flufsröhre in eine Flüssigkeit V taucht. Die Flüssigkeit steigt dann gegen die Wirkung des äufseren Druckes allmählich in der Röhre auf, was darauf beruht, dafs die Kohlensäure durch K schneller hinausdiffundiert als die Luft eindringt.

Osmotische Versuche mit Flüssigkeiten. Einen ganz ähnlichen Versuch stellte Dutrochet (1826) mit einer Lösung an. Er schlofs einen Trichter mit einer tierischen Membran H, füllte denselben mit einer Lösung von Kupfersulfat und liefs die Trichteröffnung in Wasser eintauchen. Da Wasser schneller durch die Membran geht als Kupfersulfat, steigt die Flüssigkeit in der Röhre r gegen den äufseren Druck. Nach längerer Zeit sinkt indessen die Oberfläche zum Stand der äufseren Flüssigkeit, da die Membran H das Kupfersulfat nicht vollkommen in der Lösung zurückhält. (Fig. 8b).

Bereits 1750 wurde das gleiche Experiment vom Abbé de Nollet beschrieben, welcher anstatt Kupfersulfat Spiritus angewandt hatte.

Eine recht lehrreiche osmotische Erscheinung ist der sog. chemische Garten. Man wirft in eine schwache Lösung von gelbem Blutlaugensalz einige Krystalle Eisenchlorid, $FeCl_3$. Dieselben sinken zu Boden und umgeben sich sofort mit einem Häutchen von Berlinerblau, welches durchlässig ist für Wasser, aber nicht für Eisenchlorid und Ferrocyankalium.

Infolge dessen tritt Wasser in die halbdurchlässigen Zellen von Berlinerblau ein, und dehnt dieselben aus. Neue Mengen von Eisenchlorid werden durch das eingedrungene Wasser aufgelöst, sodafs der osmotische Druck stets auf einem hohen Betrag erhalten wird. Sprengt das weiter einströmende Wasser die Membran, so entsteht an dieser Stelle sofort ein neuer zellenartiger Ansatz. Durch die ursprünglich am Eisenchlorid haftenden Luftbläschen, welche in die Zellen gelangen, werden diese aufwärts gerichtet und man sieht (Fig. 9) eine wiesenartige Vegetation entstehen mit einzelnen baumartigen Gebilden, an deren Spitzen oft die Luftbläschen bemerkbar sind.

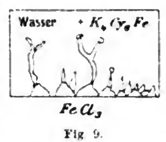


Fig. 9.

Wesen des osmotischen Druckes. Ramsays Anwendung des Palladiums als semipermeable Membran ist in hohem Grade lehrreich. Denken wir uns nämlich das Wasserstoffgas durch

Wasser ersetzt, den Stickstoff durch Zucker und das Palladiumblech durch eine Ferrocyankupferschicht, so haben wir Pfeffers Versuch.

Das Wasser dringt in den Raum *B* ein (Fig. 7), löst dort den Zucker auf, und erfüllt *B* mit der Lösung bis das Manometer einen Überdruck anzeigt, welcher den osmotischen Druck des Zuckers darstellt. Wie bei Ramsays Versuch sich der Druck des Wasserstoffs zu beiden Seiten des Palladiums ausgleicht, so wird auch bei Pfeffers Versuch der Druck des Wassers in *A* und *B* derselbe. Der Überdruck in *B* rührt vom Rohrzucker her, wie bei Ramsays Versuch vom Stickstoff. Man stellt sich gewöhnlich vor, dafs ein Gas seinen Druck durch die Stöfse der Moleküle gegen die Wand ausübt; in gleicher Weise kann man sich den osmotischen Druck des Rohrzuckers durch den Anprall der Zuckermoleküle gegen die Membran verursacht denken. Die Stöfse der Moleküle eines Stoffes üben also die gleiche Wirkung aus, einerlei ob sich der Stoff in Gasform befindet oder in einer Flüssigkeit gelöst ist.

Man braucht sich indessen nicht an die kinetische Anschauungsweise zu binden. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs ein Gas sich im Raum auszubreiten sucht, und dieses Bestreben äufsert sich im Druck.

Das gleiche Betreben hat der gelöste Rohrzucker im Lösungsmittel, dem Wasser, und das Mafs dafür ist der osmotische Druck. Dieses Ausdehnungsbestreben gasförmiger und gelöster Körper ist bei derselben Temperatur und derselben Anzahl Moleküle in der Raumeinheit für alle Stoffe das gleiche; es wächst proportional mit der absoluten Temperatur und der Konzentration.

Aus den vorhergehenden Beispielen geht gleichzeitig hervor, was man sich unter einer semipermeablen Membran vorzustellen hat. Es ist dies ein Medium, welches imstande ist, aus einer (gasförmigen oder flüssigen) Mischung von zwei Bestandteilen den einen aufzunehmen, aber den anderen zurückzuhalten. Meistens ist der eine Bestandteil Wasser, der andere ein darin gelöster Körper. Die Hülle des Protoplasten, Ferrocyankupfer, Berlinerblau u. a. nehmen Wasser auf, aber nicht, wenigstens in den meisten Fällen, darin gelöste Stoffe; Palladium löst Wasserstoff aber nicht Stickstoff, Kautschuk löst Kohlensäure aber nicht (in beträchtlicher Menge) Wasserstoff.

Der oben gegebenen Definition der halbdurchlässigen Wände entsprechen zwei Fälle, deren Bedeutung wir bald einsehen werden. Den einen Fall bildet der leere Raum bezw. ein Gas; dieses ist z. B. imstande, aus einer Zuckerlösung Wasser in Form von Dampf aufzunehmen aber nicht den Zucker, wenigstens nicht in merkbarem Grad. Den anderen Fall bildet das Eis. Läfst man Wasser aus einer Zuckerlösung ausfrieren, so setzt sich dieses an einem in der Lösung befindlichen Eisstück fest, von dem gelösten Zucker wird indessen nichts aufgenommen.

Stellt man eine Schale mit einer wässrigen Lösung *B* und eine andere Schale *B* mit Wasser *A* (Fig. 10) unter eine Glasglocke, so kann das Wasser von *A* nach *B* wandern, wobei die Luft eine halbdurchlässige Wand bildet.

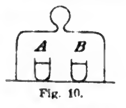


Fig. 10.

Haben wir in einem Gefäfs *KK* in der Hälfte *A* Wasser, in der Hälfte *B* eine Zuckerlösung und dazwischen eine Scheidewand aus Eis, so kann Wasser von *A* nach *B* wandern, dadurch dafs Eis an der dem Raum *B* zugekehrten Seite auftaut, und ebensoviel Wasser auf der andern Seite gefriert.

Fig. 11.

Physiologische Messungen des relativen osmotischen Drucks in verschiedenen Lösungen. Es ist nun kurz über die von physiologischer Seite an isotonischen Lösungen angestellten Versuche zu berichten. Donders und Hamburger fanden für zwei Lösungen, welche bei 0° isotonisch sind, die Isotonie auch bei 34°. Dies entspricht der Thatsache, dafs sich der Druck aller Gase (bei konstantem Volumen) mit der Temperatur in gleicher Weise ändert, so dafs dieselben bei jeder beliebigen Temperatur angenähert gleichen Druck besitzen, wenn bei irgend einer Temperatur ihr Druck übereinstimmt.

De Vries zeigte vermittels Pflanzenzellen, dafs äquimolekulare Lösungen von Nichtleitern, d. h. solche, welche gleich viele Moleküle im Liter gelöst enthalten, isotonisch sind, wie aus unten stehender Tabelle hervorgeht. Für Salze gilt diese Beziehung nicht. Die Tabelle giebt den sog. isotonischen Koeffizienten an, welcher für Kaliumnitrat = 3 gesetzt worden ist. 1,78 für Glycerin bedeutet also, dafs eine Lösung, welche 3 g-Moleküle Glycerin im Liter enthält, mit einer Lösung von 1,78 g-Molekülen Kaliumnitrat im Liter isotonisch ist.

Glycerin	1,78	Kaliumjodid	3,04
Invertzucker	1,88	Natriumnitrat	3
Rohrzucker	1,81	Natriumjodid	2,90
Äpfelsäure	1,98	Natriumbromid	3,05
Weinsäure	2,02	Kaliumacetat	2,85
Citronensäure	2,02	Kaliumbromid	3,05
Magnesiumsulfat	1,96	Kaliumsulfat	3,9
Kaliumnitrat	3	Calciumchlorid	4,05
Kaliumchlorid	3	Kaliumcitrat	4,74
Natriumchlorid	3		

Ähnliche Resultate haben Donders, Hamburger und Hedin bei analogen mit Blutkörperchen ausgeführten Versuchen erhalten. Werden die roten Blutkörperchen in eine Lösung gebracht, die so konzentriert ist, dafs sie denselben Wasser entzieht, so sinken diese zu Boden. Nehmen dagegen die Blutkörperchen aus der Lösung Wasser auf, so verliert ein Teil derselben den Farbstoff und die Lösung wird rot. Auf diese Weise kann man die Konzentration einer Lösung bestimmen, welche mit den Blutkörperchen isotonisch ist.

Donders und Hamburger untersuchten Blutkörperchen der verschiedensten Gattungen der Wirbeltiere, vom Frosch aufwärts bis zum Rind und erhielten stets das gleiche Resultat, welches aufserdem mit demjenigen von de Vries übereinstimmte.

Die Versuche, bei welchen lebende Zellen zur Anwendung kommen, haben einen Nachteil, nämlich den, dafs man Isotonie nur zwischen solchen Lösungen nachweisen kann, deren osmotischer Druck dem der Zellen gleich ist. Letzterer variiert nicht besonders stark, denn die meisten zur Untersuchung geeigneten Zellen zeigen einen Druck von ungefähr 4 Atmosphären. Junge Gebilde haben übrigens einen höheren Druck als ältere, worauf ihr Entwicklungsvermögen beruht.

In einzelnen Bakterienarten steigt der osmotische Druck bis zu 10 Atmosphären, womit ihre Fähigkeit, andere Organismen von geringerem osmotischen Druck zu zerstören, in engem Zusammenhang steht. Meeresalgen haben im allgemeinen einen osmotischen Druck, der den der Umgebung um etwa vier Atmosphären übersteigt.

Messungen von Tammann. Allgemeiner anwendbar ist eine von Tammann ersonnene Methode. Sie besteht in der Beobachtung der Schlieren in Töplers sogenanntem Schlieren-

apparat. Ist in einem Teil einer Flüssigkeit die Dichte gröfser oder kleiner als die der Umgebung, so sinkt oder steigt dadurch dieser Teil, welcher leicht beobachtet werden kann, da er einen anderen Brechungsindex als die Umgebung besitzt. Dadurch entsteht die bekannte Erscheinung der Schlieren, die oft wahrgenommen wird, wenn die Sonne auf eine Wand scheint, wodurch schwache Luftströme an derselben aufsteigen.

Das Bad, welches Tammann anwandte, bestand in einer wässrigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz. In diese wurde ein an einer Glasspitze hängender Tropfen von Kupfer- oder Zinklösung gebracht, welcher sich augenblicklich mit einer semipermeabeln Membran von Ferrocyankupfer oder Ferrocyanzink umgab.

War nun der eingeführte Tropfen isotonisch mit dem Bad, so entstand in seiner Umgebung keine Konzentrationsveränderung und infolgedessen auch keine Schlierenbildung. Enthielt der Tropfen Salz in höherer Konzentration, so sog er Wasser aus der ihn umgebenden Schicht auf, welche dadurch specifisch schwerer wurde als die Hauptmasse des Bades, und in Schlieren zu Boden sank. Der umgekehrte Vorgang trat ein, wenn die Lösung innerhalb der Membran zu verdünnt war.

Der Tropfen enthielt in einigen Fällen aufser dem Kupfersalz noch andere Körper, Äthylalkohol, Rohrzucker u. a. Der osmotische Druck dieser Substanzen wurde dann unter der Annahme berechnet, dafs der totale osmotische Druck der Lösung gleich ist der Summe der osmotischen Drucke des Kupfersalzes und des anderen zugesetzten Körpers.

Folgende Tabelle, welche eine Übersicht über die Hauptresultate der Tammann'schen Arbeit liefert, enthält die isotonischen Koeffizienten derjenigen Lösungen, welche einer 0.1 n und 0,3 n Lösung von Ferrocyankalium entsprechen, bezogen auf diese letzteren als Einheit.

	$n = 0{,}1$	$n = 0{,}3$		$n = 0{,}1$	$n = 0{,}3$
Ferrocyankalium	1	1	Rohrzucker	0,40	0.40
Ammoniumsulfat	0,75	0,80	Salicin	0,42	—
Cuprinitrat	0,82	0.93	Chloralhydrat	0,46	0.45
Kupferacetat	0,69	0,66	Äther	0,45	—
Kupferchlorid	0,90	1,00	Harnstoff	0,50	—
Magnesiumsulfat	0,33	0,37	Propylalkohol	0,45	—
Zinksulfat	0,40	0,34	Isobutylalkohol	0,45	—
Kupfersulfat	0,41	0,36	Äthylacetat	0,45	—
Äthylalkohol	0.45	0.45			

Neuere Versuche über den osmotischen Druck. Mit großer technischer Fertigkeit hat später Adie ähnliche Versuche wie Pfeffer über den osmotischen Druck von Salzlösungen ausgeführt, und ist zu Resultaten gelangt, welche auffallend gut die Forderungen der Theorie erfüllen, solange es sich um verdünnte Lösungen handelt. Für konzentrierte Lösungen ist es unmöglich, eine vollkommene halbdurchlässige Wand herzustellen.

Sehr interessant sind in dieser Hinsicht die Versuche von G. Hedin und Köppe. Eine bestimmte Menge Blut wurde mit einer für alle Versuche gleichen Menge einer Salzlösung versetzt, worauf die Blutkörperchen dieser Mischung in einer Röhre zentrifugiert wurden. Die Blutkörperchen ballen sich dabei am Ende der Röhre zu einer cylindrischen Masse zusammen, aus deren Höhe man leicht das Totalvolumen der zur Salzlösung zugesetzten Blutkörperchen ermitteln kann. Dieses Volumen erwies sich um so kleiner, je stärker der osmotische Druck der angewandten Salzlösung war. Auf diese Weise erhielt Hedin sehr gute und mit der Theorie übereinstimmende Werte für den osmotischen Druck verschiedener Lösungen.

4. Kapitel.

Dampfdruck von Lösungen.

Der Dampfdruck einer Lösung ist kleiner als der des reinen Lösungsmittels. Es ist eine seit langer Zeit wohlbekannte Thatsache, daſs die wässrige Lösung einer Substanz, die keinen eigenen merkbaren Dampfdruck besitzt, eine geringere Dampfspannung zeigt als Wasser. So z. B. kann man durch Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser den Druck des Wasserdampfes beliebig herabdrücken, und solche Lösungen werden deshalb angewandt, um die Feuchtigkeit aus der Luft zu entfernen. Wird die Dampfspannung erniedrigt, so muſs der Siedepunkt steigen. Denn wenn eine Flüssigkeit kocht, so beträgt ihr Dampfdruck eine Atmosphäre; sinkt der Dampfdruck durch Zusatz einer Substanz, so muſs die Temperatur gesteigert werden, damit er wieder denselben Wert erreicht.

Auch diese Folgerung ist lange bekannt; wird beispielsweise ein Salz in Wasser gelöst, so liegt der Siedepunkt der Lösung (bei 760 mm *Hg*) über 100° und zwar um so höher, je mehr von dem Salz zugesetzt worden ist. (Faraday 1822, Legrand 1833).

Zusammenhang zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck einer Lösung. Schon bei den ersten Untersuchungen über den osmotischen Druck ergab sich, daſs die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung sehr angenähert proportional mit dem osmotischen Druck derselben ist. Einen strengen, mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie geführten Beweis für diesen Satz lieferte van't Hoff in seiner der schwedischen Akademie eingereichten Abhandlung (1886). Später habe ich eine einfachere Ableitung gegeben, welche hier angeführt werden möge.

Unter einer luftleer gepumpten Glasglocke A (Fig. 12) befinde sich in einer Schale S eine Flüssigkeit. In diese tauche die weite, mit einer semipermeabeln Membran M verschlossene Öffnung eines Trichters, welcher mit einem langen nach oben gekehrten Steigrohr r versehen ist. Der Trichter enthalte die gleiche Flüssigkeit wie das Gefäfs S als Lösungsmittel und einen nicht flüchtigen Körper darin gelöst.

Die Flüssigkeit dringt dann durch die halbdurchlässige Wand und steigt in der Röhre r auf, bis sie auf M einen Druck ausübt, welcher gleich ist dem osmotischen Druck in der Lösung L.

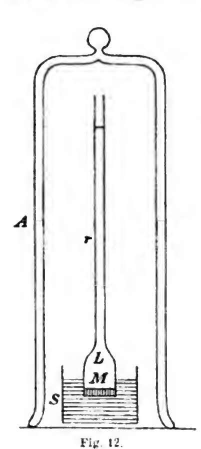


Fig. 12.

Wir haben in diesem Fall zwei halbdurchlässige Medien, nämlich die Membran M und den leeren Raum zwischen den Oberflächen der Flüssigkeiten in r und in S. Die Lösung L enthalte auf 1 Molekül gelöster Substanz N Moleküle Lösungsmittel vom Molekulargewicht M, wobei die Zahl N grofs, die Lösung also verdünnt sein soll.

Wir können nun den osmotischen Druck der Lösung und hieraus die Steighöhe in der Röhre r berechnen.

Die Gleichung $pv = RT$ liefert uns p, wenn v und T bekannt sind. Es ist v das Volumen, welches 1 g-Molekül Substanz gelöst enthält. In diesem Volumen befinden sich nach obiger Annahme N g-Moleküle, jedes vom Molekulargewicht M, also im Ganzen NMg des Lösungsmittels, dessen specifisches Gewicht s sei. Es ist also

$$v = \frac{MN}{s}$$

und somit $p = \frac{RT \times s}{MN}$.

Die Steighöhe h in r ist, da der Druck auf 1 cm² pg sein soll

$$h = \frac{p}{s} = \frac{RT}{MN}.$$

Nun ist der Dampfdruck über der Lösung in r zu ermitteln. Die Abnahme des Druckes von der Oberfläche der Flüssigkeit in S bis zu derjenigen in r ist gleich dem Gewicht einer Dampfsäule von h cm Höhe und 1 cm² Querschnitt. Bedeutet p den Dampfdruck am untern, p' den am obern Niveau, so ist $p - p'$ gleich dem erwähnten Gewicht.

Nun wissen wir, dafs das Gewicht M eines g-Moleküls eines Gases beim Drucke p sich im Volum $v = \frac{RT}{p}$ befindet. Es wiegen v cm³ somit M Gramm, 1 cm³ wiegt $\frac{1}{v} M$ Gramm und h cm³ haben das Gewicht $\frac{h}{v} M$ Gramm. Das Gewicht einer Dampfsäule von 1 cm² Querschnitt zwischen den beiden Flüssigkeitsoberflächen ist also einerseits gleich $p - p'$, andererseits gleich $\frac{h}{v} M$.

Setzen wir jetzt die oben gefundenen Werte für h und v ein, so erhalten wir

$$p - p' = \frac{h}{v} M = M \frac{RT}{MN} : \frac{RT}{p} = \frac{p}{N}$$

oder

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{1}{N}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung. Die eben besprochene Beziehung läfst sich, wie ersichtlich, in eine sehr einfache Form bringen. $\frac{p - p'}{p}$ wird relative Dampfdruckerniedrigung genannt, und giebt offenbar die Differenz an zwischen dem Dampfdruck des Lösungsmittels und dem der Lösung, bezogen auf den Dampfdruck des Lösungsmittels. Dieselbe ist unabhängig von der Temperatur, sowie von der Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz und ausschliefslich bestimmt durch das Verhältnis zwischen der Anzahl der gelösten und der lösenden Moleküle.

Dieses Gesetz wurde rein experimentell von Raoult ge-

funden; den Zusammenhang mit dem osmotischen Druck zeigte später van't Hoff.

Löst man ein Molekulargewicht einer Substanz in 100 Molekulargewichten eines Lösungsmittels, so soll die relative Dampfdruckerniedrigung $^1/_{100}$ betragen. Derartige Versuche sind in sehr grofser Anzahl von Raoult ausgeführt worden.

Folgende Tabelle giebt für eine Reihe von Lösungsmitteln die Mittelwerte aus den mit verschiedenen gelösten Körpern gefundenen Resultaten:

Wasser	0,0102	Jodmethyl	0,0105
Phosphorchlorür	0,0108	Brommethyl	0,0109
Schwefelkohlenstoff	0,0105	Äther	0,0096
Tetrachlorkohlenstoff	0,0105	Aceton	0,0101
Chloroform	0,0109	Methylalkohol	0,0103
Amylen	0,0106	Äthylalkohol	0,0101
Benzol	0,0106	Essigsäure	0,0163

Man hat zuweilen geglaubt, mittels obiger Formel das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels berechnen zu können, ebenso wie das des gelösten Körpers, da ja das Verhältnis der Molekülzahlen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels scheinbar in die Gleichung eingeht. Prüft man aber die Ableitung derselben näher, so findet man, dafs man dabei für das flüssige und das dampfförmige Lösungsmittel das gleiche Molekulargewicht angenommen hat. Das für den Dampf in Rechnung gesetzte Molekulargewicht mufs für denselben auch wirklich Geltung haben, da man ja sonst Avogadros Gesetz, welches in die Ableitung eingeht, nicht anwenden kann. Als daher Raoult Essigsäure untersuchte, deren Molekulargewicht nach der chemischen Formel gleich 60, nach den Bestimmungen der Gasdichte aber gleich 97,2 (= 1,62 × 60) ist, so erhielt er für die relative Erniedrigung eine Zahl, welche sehr angenähert 1,62 (genau 1,63) mal so grofs war, wie die mit dem Molekulargewicht 60 berechnete. Diese scheinbare Abweichung bestätigt somit das Gesetz vollkommen.

Es ist zu erwähnen, dafs auch hier die Salze eine Ausnahme bilden. Von diesen Körpern hat Raoult nur wenige untersucht. Wir werden später auf dieselben zurückkommen.

Dampfdruck von Ätherlösungen. Raoult wies für Lösungen von Äthyläther nach, dafs die relative Dampfdrucker-

niedrigung von der Temperatur unabhängig ist. Er bediente sich hierbei der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung des Dampfdrucks, indem er die Flüssigkeiten im leeren Raum des Barometers verdunsten liefs. An einem Barometer (A) (Fig. 13) wurde die Höhe h abgelesen, in einen andern (B) wurde Äther gebracht, wodurch der Stand des Quecksilbermeniskus bis h_1 sank. Der Dampfdruck p des Äthers ist dann gegeben durch $h - h_1$. In eine dritte Barometerröhre (C) wurde eine Lösung von beispielsweise 1 g-Molekül (136 g) Terpentinöl auf 1000 g, d. i. 1000 : 74 Grammmolekülen Äther eingeführt.

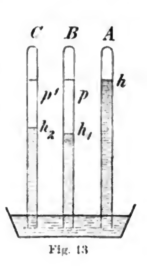


Fig. 13

Für diese Lösung fand Raoult den Dampfdruck p'. Die Rechnung ergiebt

$$\frac{p - p'}{p} = 1 : \frac{1000}{74} = 0{,}074.$$

Der Versuch ergab 0,071.

Die Barometer wurden in Räumen aufgestellt, deren Temperatur zwischen 0° und 20° schwankte, aber stets wurde dieselbe Erniedrigung $\frac{p - p'}{p} = P$ gefunden, obwohl p sich sehr erheblich änderte (zwischen 185 und 442 mm).

Auch andere Substanzen als Terpentinöl wurden untersucht und zwar von allen 1 g-Molekül in 1000 g Äther. Die dabei erhaltenen Werte, welche in nachstehender Tabelle verzeichnet sind, stimmen alle innerhalb der Versuchsfehler mit dem für Terpentinöl gefundenen 0,071. und dem theoretisch ermittelten, 0,074 überein.

	M	P		M	P
Perchloräthylen . .	237	0,071	Benzaldehyd . . .	106	0,072
Methylsalicylat . .	152	71	Kaprylalkohol . . .	130	73
Methylazocuminat .	382	68	Cyanamid	42	74
Cyansäure	43	70	Anilin.	43	71
Benzolsäure . . .	122	71	Quecksilberäthyl . .	25,8	69
Trichloressigsäure .	163,5	71	Antimontrichlorid . .	228,5	67

Höhere Konzentrationen. Die Formel mufs natürlich bei höheren Konzentrationen ihre Gültigkeit verlieren, denn

wenn $N = 1$, d. h. wenn die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Körpers gleich ist, so sollte

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{1}{1}$$

sein, oder mit anderen Worten

$$p' = 0,$$

d. h. die betreffende Lösung sollte keinen Dampfdruck besitzen. Diese Konsequenz widerspricht durchaus der Erfahrung: bessere Resultate liefert, wie Raoult gezeigt hat, die Formel:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{1}{1 + N}$$

welche, sobald N sehr grofs gegen 1 ist, mit der vorigen zusammenfällt.

Man erhält auch für konzentrierte Lösungen gute Werte, wenn man annimmt, dafs die relative Dampfdruckerniedrigung proportional mit der Konzentration der Lösung wächst, und diese durch die Anzahl Grammmoleküle im Liter mifst. Wenn δ das specifische Gewicht des Lösungsmittels bedeutet, so befinden sich in 1 Liter desselben $1000\,\delta$ Gramm oder $\frac{1000\,\delta}{M}$ g-Moleküle. Die Dampfspannung einer Lösung, welche in 100 Litern 1 g-Molekül des gelösten Körpers enthält, ist also

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{M}{100000\,\delta}.$$

Bei so grofsen Verdünnungen kann man nämlich das Volumen des Lösungsmittels dem der Lösung gleichsetzen. Enthält die Lösung n_1 gelöste g-Moleküle im Liter, so wird

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1\,M}{1000\,\delta}.$$

Diese Formel habe ich an den Daten geprüft, welche Raoult für den Dampfdruck von konzentrierten Lösungen erhalten hat, und dabei eine recht gute Übereinstimmung mit dem Versuchsmaterial gefunden.

Wässrige Lösungen. Tammann hat in einer seiner Untersuchungen den äufseren Druck gemessen, unter welchem wässrige Lösungen bei 100° sieden, und auf diese Weise den Dampfdruck der Lösungen bei dieser Temperatur bestimmt. Nach

der zuletzt gegebenen Formel findet man für eine n_1 normale Lösung in Wasser (da $p = 760$ mm, $M = 18$ und $\delta = 0{,}959$)

$$p - p' = 760 \cdot \frac{n_1\, 18}{1000 \times 0{,}959} = 14{,}8 \text{ mm } Hg.$$

In der erwähnten Arbeit sind 180 Körper in verschiedenen Verdünnungen untersucht worden. Als Mafs der Konzentration derselben ist die Anzahl g-Moleküle angegeben, welche im 1000 g Wasser gelöst sind. Die so bestimmte Konzentration weicht für nicht allzustarke Lösungen nur wenig von der in gewöhnlicher Weise berechneten ab (g-Molekül pro Liter Lösung).

Als Beispiele führen wir hier einige der Ziffern von Tammann an:

$n_1 =$	0.5	1	2	3	4	5	6
Berechneter Wert	7,4	14.8	29,6	44,4	59,2	74,0	88.8
Kaliumchlorid KCl	12,2	24.4	48,8	74,1	100,9	128,5	152.2
Natriumchlorid $NaCl$	12,3	25,2	52,1	80,0	111,0	143,0	176.5
Kaliumhydroxyd KOH	15,0	29,5	64,0	99,2	140,0	181,8	223,0
Aluminiumchlorid $AlCl_3$	22,5	61,0	179,0	318,0			
Calciumchlorid $CaCl_2$	17,0	39,8	95,3	166,6	241,5	319,5	
Natriumsulfat Na_2SO_4	12,6	25,0	48,9	74,2			
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	6,2	12,4	24,8	36,7	48,5	59,7	71,2
Citronensäure $C_6H_8O_7$	7,9	15,0	31,8	50,0	71,1	92,8	
Milchsäure $C_3H_6O_3$	6,5	12,4	24,0	34,3	44,7	55,8	65,6
Borsäure $B(OH)_3$	6,0	12,3	25,1	38,0	51,0		
Schwefelsäure H_2SO_4	12.9	26,5	62.8	104,0	148,0	198,4	247,0

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen ziemlich gut bei den nicht allzu konzentrierten Lösungen der vier schwachen Säuren Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure und Borsäure, und sie würde noch besser sein, wenn wegen der Volumenzunahme bei der Auflösung der Substanzen eine Korrektion angebracht würde. Dagegen weichen die starken Säuren und Basen (H_2SO_4 u. KOH), sowie alle Salze sehr erheblich ab. Es sind dies die guten Leiter der Elektricität. Man bemerkt aufserdem, dafs die Abweichung eines Salzes um so gröfser ist, aus je mehr Radikalen (Ionen) es besteht, ganz wie dies hinsichtlich des osmotischen Druckes der Fall ist.

Auf dieses Verhalten der starken Elektrolyte werden wir später zurückkommen.

Für konzentrierte Lösungen ergeben sich grofse Verschiedenheiten zwischen den theoretischen und den gefundenen Resultaten. Dies gilt hauptsächlich für stark hygroskopische Substanzen, wie Kalihydrat, Chlorcalcium und Schwefelsäure, deren Verwendung als Trockenmittel gerade darauf beruht, dafs der Dampfdruck ihrer Lösungen sehr gering ist, weshalb der Wasserdampf zu ihnen von Stellen höheren Druckes übergeht.

5. Kapitel.

Siedepunkt und Gefrierpunkt von Lösungen.

Berechnung des Siedepunktes einer Lösung. Die Kurve pp (Fig. 14) soll den Dampfdruck des Wassers (oder eines anderen Lösungsmittels) in seiner Abhängigkeit von der Temperatur in der Nähe des Siedepunktes (bei 760 mm) wiedergeben; die Kurve $p'p'$ stellt den Dampfdruck einer entsprechenden Lösung dar, welcher nach dem Vorhergehenden ein Bruchteil von dem des Lösungsmittels ist. Man findet nun den Siedepunkt der Lösung (ebenfalls bei 760 mm), wenn man von dem auf der Kurve pp gelegenen Punkte A, welcher gerade über dem Punkte T liegt, eine Parallele zur Abscisse zieht. Diese horizontale Linie entspricht dem Druck von 760 mm und schneidet die Kurve $p'p'$ in B. Zieht man von B eine Senkrechte zur Abscissenachse, so wird diese im Punkt $T + dT$ oder E geschnitten, die Kurve pp aber in einer Höhe von 760 mm $+ dp$ im Punkte C. Kennt man jetzt die Neigung α der Kurve pp in A, so ist $\operatorname{tg}\alpha = \frac{dp}{dT}$.

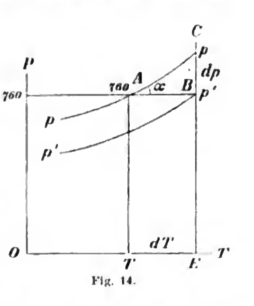


Fig. 14.

Das kurze Kurvenstück AC kann man nämlich als eine gerade Linie betrachten und erhält dann:

$$CB = p - p' = \frac{dp}{dT}\,dT = dT \operatorname{tg}\alpha.$$

Haben wir also durch Messung den Dampfdruck des Lösungsmittels für jede Temperatur bestimmt und damit $\operatorname{tg}\alpha$, so

können wir die Siedepunktserhöhung dT berechnen, wenn wir pp' kennen, eine Gröfse, welche sich nach vorigem Kapitel aus der relativen Dampfdruckerniedrigung ermitteln läfst.

Die mechanische Wärmetheorie liefert nun folgende Formel (die Clapeyron'sche Gleichung) für $\frac{dp}{dT}$ oder für tg α

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(v - v_1)\, T}$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet, welche dem Dampfdruck p entspricht, λ die Verdampfungswärme für ein g-Molekül des Lösungsmittels, v bezw. v_1 die Volumina eines solchen g-Moleküls im gasförmigen bezw. flüssigen Zustand. Im Vergleich mit v ist v_1 so unbedeutend, dafs es ohne merkbaren Fehler vernachläfsigt werden kann.

Wir haben ferner die Beziehung

$$pv = RT$$

(wo p und v also Druck und Volumen des dampfförmigen Lösungsmittels bedeuten); wird dieselbe in obige Gleichung eingeführt, so ergiebt sich

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2} \quad \text{und} \quad p - p' = \frac{\lambda}{RT^2} p\, dT$$

$$\text{oder} \quad dT = \frac{p - p'}{p} \cdot \frac{RT^2}{\lambda}.$$

Da λ nicht in mechanischem Mafs, sondern in Kalorien gemessen wird, so mufs auch R hier in Kalorien ausgedrückt werden. Wir haben diesen Wert früher (vergl. S. 13 u. 25) zu 1,99 berechnet, wofür gewöhnlich mit genügender Annäherung 2 gesetzt wird. Da ferner für eine Lösung, welche n gelöste Moleküle auf 100 Moleküle Lösungsmittel enthält, der Ausdruck gilt: $\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{100}$, und für eine Lösung, welche n gelöste g-Moleküle im Liter enthält der Ausdruck: $\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1 M}{1000\delta}$ (vergl. S. 42) so folgen für die Siedepunktserhöhung dT die Gleichungen:

$$dT = \frac{n}{100} \, \frac{2T^2}{\lambda} \quad \text{und} \quad dT = \frac{2n_1\, MT^2}{1000\delta\lambda}.$$

Es ist hierbei wohl zu beachten, dafs T die absolute Temperatur des Siedepunktes des Lösungsmittels bedeutet und λ die Verdampfungswärme eines g-Moleküls desselben bei der gleichen Temperatur.

Gefrierpunkt von Lösungen. In ganz gleicher Weise können wir, nach Guldberg und van't Hoff den Gefrierpunkt einer Lösung berechnen. Wir wollen (in nebenstehendem Diagramm) ein Lösungsmittel z. B. Wasser betrachten, dessen Gefrierpunkt bei der Temperatur A liegen möge. Der Dampfdruck des flüssigen Lösungsmittels sei durch die Kurve pp dargestellt, wobei die Temperatur auf der Abscisse, der Druck auf der Ordinate aufgetragen ist. Bei 0° (der Temperatur A) beträgt die Spannung des Wasserdampfes, welche durch den Punkt P angegeben sei, 4,62 mm; dieselbe sinkt bei tieferer Temperatur noch weiter, worüber genaue Untersuchungen von Juhlin vorliegen. Wasser in fester Form, Eis, besitzt ebenfalls einen Dampfdruck, durch die Kurve PP angedeutet, welcher niedriger ist als der Druck des flüssigen Wassers bei der gleichen Temperatur, abgesehen von der Gefriertemperatur, bei welcher dem Eis und Wasser der gleiche Druck zukommen mufs. Um dies einzusehen, können wir uns nämlich ein geschlossenes Gefäfs mit Eis, Wasser und Wasserdampf bei 0° gefüllt denken. Wenn dann die Dampfspannung über dem Eis geringer wäre als über dem Wasser, so würde so lange Wasser zum Eis überdestillieren, bis sich alles Wasser in Eis verwandelt hätte. Und hätte umgekehrt das Wasser einen niedrigeren Druck als das Eis, so würde dieses allmählich durch Destillation vollkommen in Wasser übergehen. Da aber gerade beim Gefrierpunkt Gleichgewicht besteht, so müssen bei demselben Eis und Wasser den gleichen Dampfdruck abgeben. Ebenso mufs unsere Lösung, deren Dampfspannung durch die Kurve $p'p'$ bezeichnet werde, bei ihrem Gefrierpunkt denselben Druck besitzen, wie reines Eis, welches aus ihr ausfriert. Dieser Punkt liegt also gerade da, wo sich die Kurven PP und $p'p'$ schneiden.

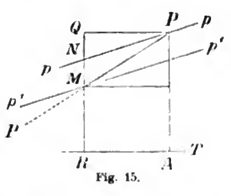


Fig. 15.



Fig. 16.

(Wie aus oben Gesagtem hervorgeht, können weder Wasser noch Lösungen bei Gegenwart von Eis unter ihrem Gefrierpunkt existieren; ein Eiskrystall bewirkt sofort das Ausfrieren dieser sog. unterkühlten Flüssigkeiten.)

Wird nun von P aus eine Parallele zur Abscisse gelegt und durch M eine Senkrechte darauf errichtet, so trifft diese die Parallele in Q, die Kurve pp in N, und die Abscissenachse in R. Es werde $RA = PQ$ mit dT bezeichnet und stelle die Gefrierpunktserniedrigung dar, d. h. den Unterschied zwischen dem Gefrierpunkt des Lösungsmittels und der Lösung. Wir erhalten dann

$$QM = PQ \operatorname{tg} MPQ$$

und $$QN = PQ \operatorname{tg} NPQ.$$

Weiter nach der modifizierten Formel von Clapeyron (S. 46)

$$\operatorname{tg} MPQ = \frac{dP}{dT} = \frac{(\lambda + u)\,P}{RT^2},$$

$$\operatorname{tg} NPQ = \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}.$$

Dabei stellt $\lambda + u$ die Verdampfungswärme des Eises dar, d. h. die Summe aus der Verdampfungswärme λ des Wassers bei 0° und der Schmelzwärme u des Eises bei der gleichen Temperatur.

Bezeichnet man den Dampfdruck des Eises beim Gefrierpunkt R der Lösung mit p'_R und den entsprechenden Wert des Wassers mit p_R, so wird

$$MN = p_R - p'_R = dT\left(\frac{(\lambda + u)\,P}{RT^2} - \frac{\lambda p}{RT^2}\right) = dT\,\frac{up}{RT^2}$$

da beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels der Dampfdruck P des Eises gleich demjenigen der Flüssigkeit p wird, wofür ohne erheblichen Fehler p_R gesetzt werden kann.

Werden nun die Werte

$$\frac{p_R - p'_R}{p_R} = \frac{n}{100} \quad \text{bezw.} \quad \frac{p_R - p'_R}{p_R} = \frac{n_1 M}{1000\,\delta}$$

eingeführt, wird ferner $R = 2$ gesetzt und die Gleichung nach dT aufgelöst, so erhalten wir

$$dT = \frac{n}{100}\,\frac{2\,T^2}{u}$$

$$dT = \frac{2\,n_1\,MT^2}{1000\,\delta\,u}$$

dieselben Formeln also, wie für die Siedepunktserhöhung, nur geht in diese die Schmelzwärme u anstatt der Verdampfungswärme λ ein.

Experimentelle Bestimmung des Gefrierpunkts. Es ist in erster Linie das Verdienst von E. Beckmann, dafs die experimentellen Bestimmungen der Siedepunktserhöhung und besonders der Gefrierpunktserniedrigung den jetzigen hohen Grad der Genauigkeit erreicht haben. Zu den Gefrierpunktsbestimmungen benutzte dieser Forscher folgenden von ihm ausgearbeiteten Apparat. Eine gegebene Menge des Lösungsmittels, dessen Gefrierpunkt bestimmt werden soll, wird eingefüllt in eine Röhre A, welche etwa einem Reagensglase gleicht und mit einem seitlichen Ansatz B versehen ist. In A wird durch einen die Röhre verschliefsenden Gummipfropfen ein Rührer G aus Platindraht und ein in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Thermometer C eingeführt. Bis unterhalb des Ansatzes ist A von einem kürzeren und weiteren Rohr D umgeben, wodurch um A ein Luftmantel gebildet wird. Dieser Apparat wird nebst dem Rührer H durch den Blechdeckel in eine im Gefäfs E befindliche Kältemischung gesenkt. Die Skala der hierbei anwendbaren Thermometer kann man nur 5 bis 6 Grade umfassen lassen, um eine unhandliche Länge zu vermeiden. Um nun doch ein solches Thermometer in einem grofsen Temperaturintervall benutzbar zu machen, hat Beckmann die Thermometerkapillare oben umgebogen und den vertikalen Schenkel zu einem kleinen Reservoir erweitert, wie Figur 18 zeigt. (Siehe auch b in Fig. 19). Wird die Thermometerkugel erwärmt, so steigt das Quecksilber in der Kapillare auf und tritt in den oberen Teil des Reservoirs ein.

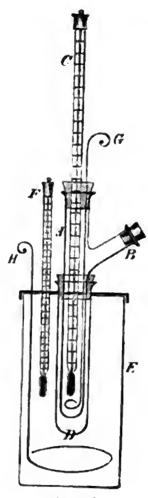


Fig. 17.


Fig. 18.

Durch die Adhäsion am Glase wird indessen das übergegangene Quecksilber verhindert abzufallen, soweit es nicht durch kräftiges Klopfen in den unteren Teil der Erweiterung hinuntergestofsen wird. Auf diese Weise kann man die Menge des Quecksilbers im eigentlichen Thermometer beliebig variieren, und zwar wählt man dieselbe so, dafs beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels der Quecksilbermeniskus am oberen Ende der Skala steht. Die Temperatur der Kältemischung soll nur sehr wenig unter dem Gefrierpunkt der Lösung liegen, um Störungen durch Wärmestrahlung zu vermeiden.

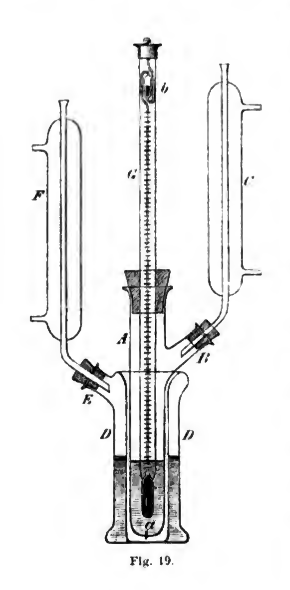


Fig. 19.

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels bestimmt ist, wird durch die seitliche Röhre *B* eine abgewogene Menge Substanz eingeführt, und durch Umrühren mit *G* aufgelöst. Man läfst nun die Temperatur der Lösung ein wenig unter den Gefrierpunkt sinken und „impft" hierauf mit einem kleinen Krystall des Lösungsmittels. Dieser hebt die Unterkühlung auf und, während lebhaft gerührt wird, steigt die Temperatur bis zu einem Maximum, hält sich längere Zeit konstant und sinkt dann langsam, da durch das allmähliche Ausfrieren von Eis die Lösung sich konzentriert, und deswegen einen immer tieferen Gefrierpunkt erhält.

Experimentelle Bestimmung des Siedepunkts. Ganz ähnlich dem Gefrierapparat ist der Siedeapparat von Beckmann. Das innere Rohr *A* (Fig. 19) ist dem oben beschriebenen gleich, nur ist in den Boden ein Stück dicken Platindrahtes *a* eingeschmolzen.

Es enthält nebst der zu untersuchenden Flüssigkeit das Thermometer *G* und eine 2—3 cm hohe Schicht von Glasperlen, wodurch Siedeverzüge möglichst vermieden werden sollen. Das Gefäfs ist von einem Dampfmantel *D* aus Glas, Porzellan oder Metall umgeben, welcher etwa zur Hälfte mit dem gleichen Lösungsmittel bezw. der Lösung gefüllt ist. Röhre und Mantel sind unten voneinander durch einen Asbestring getrennt und beide mit Luftkühlern oder, wenn mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel gearbeitet wird, mit kleinen Liebig'schen Kühlern *C* und *F* versehen. Der Apparat liegt auf einem Asbestgestell auf, das durch Ringe und Abzugsröhren die Wärmezufuhr regelt. Mit dieser Anordnung ist es Beckmann gelungen, den Siedepunkt auf einige Tausendtel Grade konstant zu halten, ein Resultat, das man früher nie erwartet hätte.

Vorzüge der Gefrierpunktsmethode. Die Bestimmungen des Siedepunkts und die des Dampfdrucks gestatten nicht die Molekulargewichte solcher gelösten Körper zu berechnen, welche eine merkbare eigene Dampfspannung besitzen. Von diesem Nachteil ist die Gefrierpunktsmethode frei, bei welcher nur der Dampfdruck des Lösungsmittels eine Rolle spielt; so ergiebt dieselbe z. B. richtige Werte für eine Lösung von Alkohol in Wasser, obwohl der Alkohol eine bei weitem höhere Dampfspannung besitzt als das Wasser. Auch liefert die Gefrierpunktsmethode genauere Werte als die Siedepunktsmethode. Letztere wird deshalb zu Molekulargewichtsbestimmungen hauptsächlich in solchen Fällen angewandt, wo der Gefrierpunkt des sonst geeignetsten Lösungsmittels, wie z. B. der von Alkoholen, Ätherarten, Schwefelkohlenstoff nur schwierig erreicht werden kann.

Beziehung zwischen Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung. Schon 1870 hatte Guldberg theoretisch bewiesen, dafs Dampfdruck und Gefrierpunkt einer Lösung in nahem Zusammenhang stehen, so dafs die beiden entsprechenden Erniedrigungen parallel gehen, und er zeigte auch die Übereinstimmung dieses Resultates mit der Erfahrung. Derselbe Satz wurde später (1878) auf Grund eines rein empirischen Materiales von Raoult ausgesprochen und sollte für einprozentige Salzlösungen gelten. Da diese Ziffern ein gewisses historisches Interesse besitzen, so sollen sie in folgender Tabelle angeführt werden.

Die Proportionalität läfst ersichtlich viel zu wünschen übrig. Schon viel besser fällt die Übereinstimmung aus, wenn man Tammanns Werte mit älteren Gefrierpunktsbestimmungen von Rüdorff und De Coppet vergleicht, und neuere Bestimmungen würden ohne Zweifel ein noch viel besseres Resultat liefern.

Salz	Erniedrigung des Gefrierpunkts-Grade	Erniedrigung des Dampfdrucks mm Hg bei 100°	Salz	Erniedrigung des Gefrierpunkts-Grade	Erniedrigung des Dampfdrucks mm Hg bei 100°
Quecksilberchlorid	0,048	0,058 . 7,6	Kaliumchlorat	0,215	0,240 . 7,6
Quecksilbercyanid	0,059	0,087 „	Kaliumnitrat	0,245	0,280 „
Bleinitrat	0,104	0,110 „	Ammoniumsulfat	0,273	0,230 „
Baryumnitrat	0,145	0,137 „	Kaliumbromid	0,295	0,310 „
Silbernitrat	0,146	0,160 „	Natriumnitrat	0,347	0,380 „
Rotes Blutlaugensalz	0,146	0,165 „	Ammoniumnitrat	0,378	0,361 „
Kaliumchromat	0,200	0,213 „	Kaliumchlorid	0,446	0,450 „
Kaliumsulfat	0,210	0,201 „	Natriumchlorid	0,660	0,604 „
Kaliumjodid	0,215	0,225 „	Ammoniumchlorid	0,639	0,565 „

Beziehung zwischen dem osmotischen Druck einer Lösung und ihrem Gefrierpunkt und Dampfdruck. Für diese Gröfsen zeigte de Vries rein empirisch den Zusammenhang (1884). Bald darauf leitete van't Hoff aus den Gesetzen des osmotischen Druckes sowohl Raoults Gesetz der Dampfdruckerniedrigung als auch sein eigenes Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung ab; auf die von van't Hoff angegebene Weise entwickelte ich darauf die Formel für die Siedepunktserhöhung.

Es sei auch bemerkt, dafs schon Raoult, welcher unter vieljähriger Arbeit ein aufserordentlich grofses Material über die Gefrierpunkte von Lösungen gesammelt hatte, hieraus eine empirische Beziehung gewann, welche er in folgender Formel darstellte:

$$dT = 0{,}63 \times n.$$

Nach dieser Formel ist $0{,}63 \times n$ die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, welche n Moleküle in 100 Molekülen Lösungsmittel enthält. Übereinstimmung mit van't Hoffs Gesetz ist nur für Ameisensäure, Essigsäure und Benzol vorhanden, für welche Körper dieses Gesetz die Werte 0,62, 0,65 und 0,68

verlangt. Dagegen ergiebt sich für Wasser 1,05, was Raoult so deutete, dafs ein Teil der Moleküle des Wassers zu Komplexen $2\,H_2O$ oder $3\,H_2O$ kondensiert sind. Eykman stellte eine diesbezügliche Untersuchung an, und erhielt folgende Resultate:

Lösungsmittel	*dT* beob.	*dT* ber. van't Hoff	*dT* ber. Raoult
Phenol	74	77	58,3
Naphtalin	69	69,4	79,4
p-Toluidin	51	49	66,3
Diphenylamin	88	98,6	104,8
Naphtylamin	78	102,5?	88,7
Laurinsäure	44	45,2	124
Palmitinsäure	44	44,3	158,7

In dieser Tabelle stellt dT die sog. molekulare Gefrierpunktserniedrigung dar, d. h. diejenige Erniedrigung, welche ein g-Molekül gelöst in 100 g Lösungsmittel erzeugt.

Die theoretisch begründete und durch Eykmans Versuche bestätigte Formel

$$dT = \frac{2}{100} \cdot \frac{T^2}{u}$$

giebt die Gefrierpunktserniedrigung an, welche ein g-Molekül gelöst in 100 g-Molekülen Lösungsmittel bewirkt. Wie oben bedeutet hier u die Schmelzwärme einer g-Molekel des Lösungsmittels. Löst man hingegen ein g-Molekül in 100 g Lösungsmittel (nicht in M 100 g) so wird die Konzentration Mmal so grofs und dadurch auch die Gefrierpunktserniedrigung. Dies läfst sich auch durch obige Formel ausdrücken, wenn man unter u in diesem Fall die latente Schmelzwärme eines Grammes (nicht wie zuerst eines g-Moleküls) versteht: da nämlich der Nenner dann Mmal kleiner wird, so wird dT ebensoviel gröfser. Das gleiche gilt natürlich für die Siedepunktserhöhung.

Wie aus Gesagtem hervorgeht, kann man aus den Bestimmungen der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung die Gröfse n ermitteln, d. h. die Anzahl der in einer Flüssigkeit gelösten Moleküle. Da man nun die Menge Substanz kennt, welche auf-

gelöst wurde, so läfst sich, wenn *n* bekannt ist, das Gewicht eines g-Moleküls des gelösten Körpers berechnen. Diese drei besprochenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, besonders aber die Gefrierpunktsmethode verdrängen durch Einfachheit in der Ausführung und ihre allgemeine Anwendbarkeit immer mehr die älteren Methoden, welche auf der Bestimmung der Gasdichte beruhen.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Es folgen hier noch einige Angaben der molekularen Gefrierpunktserniedrigung nach Raoults Versuchen mit wässrigen Lösungen, und nach Beckmanns sehr genauen Bestimmungen an Lösungen in Benzol. Zum Vergleich ist der nach der van't Hoff'schen Formel berechnete theoretische Wert vorangestellt:

Lösungen in Wasser. (Molekulare Erniedrigung berechnet: 18,6).

Methylalkohol	17,3	Äther	16,6	Natronlauge	36,2
Äthylalkohol	17,3	Ammoniak	19,9	Kaliumchlorid	33,6
Glycerin	17,1	Anilin	15,3	Natriumchlorid	35,1
Rohrzucker	18,5	Oxalsäure	22,9	Calciumchlorid	49,9
Ameisensäure	19,3	Salzsäure	39,1	Baryumchlorid	48,6
Phenol	15,5	Salpetersäure	35,8	Kaliumnitrat	30,8
Essigsäure	19,0	Schwefelsäure	38,2	Magnesiumsulfat	19,2
Buttersäure	18,7	Kalilauge	35,3	Kupfersulfat	18,0

Lösungen in Benzol (Molekulare Erniedrigung berechnet: 53).

Methyljodid	50,4	Chloral	50,3	Benzoesäure	25,4
Chloroform	51,1	Nitroglycerin	49,9	Methylalkohol	25,3
Schwefelkohlenstoff	49,7	Anilin	46,3	Äthylalkohol	28,2
Äthylenchlorid	48,6	Ameisensäure	23,2	Amylalkohol	39,7
Nitrobenzol	48,0	Essigsäure	25,3	Phenol	32,4
Äther	49,7				

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, stimmt in der Mehrzahl der Fälle die Erfahrung mit der Forderung der Theorie. Indessen liegen auch zahlreiche Ausnahmen vor. Was zunächst die Benzollösungen betrifft, so geben viele Körper (Alkohole, Phenol und organische Säuren) geringere molekulare Erniedrigung als man erwarten sollte; so z. B. übt ein g-Molekül Methylalkohol ($CH_3\,OH = 32$) nur etwa die Hälfte der normalen Wirkung aus.

Diese Abweichung wird leicht durch die Annahme erklärt,

dafs ein g-Molekül Methylalkohol in Benzollösung 64 g wiegt, oder mit anderen Worten, dafs diesem Alkohol in Benzol die chemische Formel $(CH_3\,OH)_2$ zukommt; die molekulare Erniedrigung berechnet sich dann zu 50,6. Ebenso können die meisten anderen Ausnahmen erklärt werden, abgesehen vom Lösungsmittel Wasser.

Die Annahme solcher Doppelmoleküle, welche natürlich gemischt mit einfachen Molekeln und höheren Komplexen auftreten, ist keineswegs unwahrscheinlich. Im Gegenteil hielt man früher diese Verhältnisse für die normalen und glaubte hierin den Unterschied zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Aggregatzustand zu sehen. Die neueren Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dafs Substanzen nur ausnahmsweise, in mittleren Konzentrationen wenigstens, Doppelmoleküle bilden. Es sind dies hauptsächlich die schon oben erwähnten Körperklassen, die Alkohole, Phenole und (besonders die sog. fetten) Säuren.

Molekülkomplexe. Die Bildung von doppelten und mehrfachen Molekülen gelöster Stoffe beruht in hohem Grade auf der Natur des Lösungsmittels. Dieselbe scheint in Wasser äufserst selten vorzukommen, nur bei einigen Salzen des Cadmiums und Quecksilbers und bei den Sulfaten des Magnesiums, Zinks und Kupfers. (Siehe hierüber weiter unten). Häufiger ist sie in den Lösungsmitteln Essigsäure und Ameisensäure, sehr häufig in Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen.

Von grofsem Einflufs, wenn auch nicht allein ausschlaggebend, scheint hinsichtlich der Komplexbildung die Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels zu sein. Je gröfser die Dielektricitätskonstante einer Flüssigkeit ist, um so mehr ist sie befähigt, den gelösten Körper in einfache Molekeln zu zerlegen. Diese Konstante variiert sehr stark mit der chemischen Natur der Medien; Wasser hat von den gebräuchlichen Lösungsmitteln die gröfste Dielektricitätskonstante (DE) nämlich 80; für Ameisensäure ist $DE = 57$, für Essigsäure = 6.5, für Äthylalkohol = 21.7, für Benzol = 2.2.

Wie wir später sehen werden, zeigen sich ganz ähnliche Verhältnisse für die Fähigkeit der Lösungsmittel, Elektrolyte in Ionen zu zerlegen.

Im übrigen zerfallen die zusammengesetzen Moleküle mit

steigender Verdünnung, wie die nachfolgenden Zahlen von Beckmann zeigen*). Wird z. B. die Konzentration des Äthylalkohols von 0,2% bis 6% erhöht, so wächst sein Molekulargewicht in Benzol von 46 bis 128, und in Eisessig von 47 bis 54, während es in Wasser nahezu konstant bleibt.

Äthylalkohol ($C_2H_6O=46$) in Benzol		Essigsäure ($CH_3COOH=60$) in Benzol		Phenol ($C_6H_6O=94$) in Benzol		Äthylalkohol ($C_2H_6O=46$) in Eisessig		Äthylalkohol ($C_2H_6O=46$) in Wasser	
Konz. in %	Mol. Gew.	Konz. in %	Mol. Gew.	Konz. in %	Mol. Gew.	Konz. in %	Mol. Gew.	Konz. in %	Mol. Gew.
0,164	46	0,465	110	0,34	144	0,25	47	0,6	47
0,494	50	1,2	115	1,2	153	1,08	50	1,4	46
1,09	61	2,3	117	2,5	161	2,81	52	2,9	46
2,29	82	4,5	122	4,0	168	6,2	54	5,7	41
3,48	100	8,2	129	8,0	188	9,7	56		
5,81	128	15,2	141	17,3	223	14,2	58		
8,84	159	22,8	153	26,8	252				
14,63	208								
22,6	265								
32,5	318								

Dissociation der Elektrolyte. Ganz anders müssen diejenigen Ausnahmen gedeutet werden, welche für Elektrolyte in wässrigen Lösungen bestehen. Van't Hoff beschränkte sich darauf zu konstatieren, dafs die meisten Salze, ebenso wie die starken Säuren und Basen, oder allgemein die starken Elektrolyte eine zu grofse molekulare Gefrierpunktserniedrigung zeigen, ohne auf die Ursachen dieser Erscheinung näher einzugehen. Man hat seitdem sehr verschiedene Erklärungen gesucht. Man hat angenommen, dafs die Moleküle des Lösungsmittels mit denen des gelösten Körpers Verbindungen eingehen, oder auf

*) Auch in Gasform neigen die sog. fetten Säuren zur Bildung von Doppelmolekülen. (Vergl. S. 40). In geringerem Grade ist dies der Fall mit den Alkoholen. Auch hinsichtlich des gasförmigen Zustandes sagt die Theorie, in Übereinstimmung mit der Erfahrung aus, dafs sich um so weniger Moleküle zu Komplexen vereinigen, je geringer die Konzentration derselben ist. In stark konzentriertem bezw. flüssigem Zustand weisen die genannten Körper, wie die Verhältnisse bei den Kapillarkräften und beim kritischen Punkt andeuten, auf einen hohen Grad von molekularer Komplexbildung hin.

dieselben eine Anziehung ausüben, aber keine dieser Hypothesen hat einer eingehenden Prüfung standgehalten, aufser derjenigen welche die nächstliegende zu sein scheint. Wenn nämlich die Abweichungen bei den Benzollösungen, in welchen die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen zu klein gefunden werden, damit erklärt werden können, dafs die Moleküle gröfser sind, als der chemischen Formel entspricht, so wird für die Abweichungen bei den wässrigen Lösungen, wo die Gefrierpunktserniedrigungen gröfser gefunden werden, als die berechneten, die Annahme zu machen sein, dafs die Moleküle in Wirklichkeit kleiner sind, als die chemische Formel angiebt. Wie man sich im ersteren Falle eine Vereinigung mehrerer einfacher chemischer Moleküle zu Molekularkomplexen vorstellt, so wird man in diesem Falle annehmen, dafs die einfachen Moleküle in kleinere Teile zerfallen sind. Wie wir später sehen werden, trifft die Annahme auch zu. Welches die Teile sind kann bei gewissen Salzen, wie z. B. bei Natriumchlorid (*Na Cl*) kaum zweifelhaft sein, da nur eine einzige Art des Zerfalls denkbar ist, nämlich in *Na* und *Cl*. Indessen mufste diese Vorstellung noch durch andere Erfahrungsthatsachen gestützt werden, um Anerkennung zu finden; scheint es doch zunächst merkwürdig, dafs eine Kochsalzlösung stets dieselbe konstante Zusammensetzung zeigen soll, obwohl die beiden Bestandteile *Na* und *Cl* in der Lösung voneinander getrennt sind.

Gültigkeitsbereich des van't Hoff'schen Gesetzes. Folgende Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, welche aus den Versuchen mit einer grofsen Anzahl gelöster Körper durch Mittelnahme erhalten sind, dienten van't Hoff als Stütze seiner Theorie:

Lösungsmittel	T	u	$0.02\,\frac{T^2}{u}$	dT beob.
Wasser	273	80	18,6	18,5
Essigsäure	290	43,2	38,8	38,6
Ameisensäure	281,5	55,6	28,4	27,7
Benzol	277,9	29,1	53,0	50,0
Nitrobenzol	278,3	22,3	69,5	70,7

Eigentlich gilt das van't Hoff'sche Gesetz nur für sehr verdünnte Lösungen; bei höheren Konzentrationen kommen

Kräfte ins Spiel, welche die Einfachheit stören. Dies erinnert an das Verhalten der Gase, welche bei höheren Drucken vom Mariotte'schen Gesetz abweichen.

Van der Waals hat bekanntlich diese Abweichungen durch Attraktionskräfte, die zwischen den Gasmolekülen wirken, zu erklären gesucht. In gleicher Weise kann man bei Lösungen Attraktion, sowohl zwischen den gelösten Molekülen unter sich, als auch zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels annehmen. Erstere verursacht bei steigender Konzentration eine Verminderung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, letztere eine Erhöhung. Beide Fälle kommen recht häufig vor, letzterer hauptsächlich bei wässrigen, ersterer bei den meisten übrigen Lösungen. Zu den Körpern, welche bei höheren Konzentrationen die gröfsten Abweichungen zeigen, gehört der Rohrzucker in Wasser. Die Molekulardepression steigt, und zwar recht angenähert proportional mit der Konzentration, von dem für grofse Verdünnungen gefundenen Wert 18,6 bis 27,0 geltend für eine Normallösung dieser Substanz. Will man also das Molekulargewicht eines gelösten Körpers bestimmen, so mufs dies entweder in ziemlich verdünnter Lösung geschehen, oder aber man untersucht zwei verschiedene Konzentrationen und extrapoliert den der Konzentration *O* entsprechenden Wert. Empirisch hatte schon Raoult diese Regel gefunden.

Legierungen. W. Ramsay untersuchte Lösungen von verschiedenen Metallen in Quecksilber hinsichtlich ihres Dampfdruckes auf folgende Weise: Eine Röhre mit zwei Schenkeln wurde luftleer gepumpt; der eine Schenkel wurde mit dem zu untersuchenden Amalgam, der andere mit reinem Quecksilber gefüllt. Der Apparat wurde in ein Quecksilberbad von hoher Temperatur eingesetzt und die Dampfdruckerniedrigung gemessen. Ramsay erhielt stets eine Dampfdruckerniedrigung durch Auflösen fremden Metalls in Quecksilber und konnte so das Molekulargewicht der gelösten Metalle bestimmen; er fand dasselbe bei den meisten Metallen, nämlich bei *Li*, *Na*, *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Ga*, *Tl*, *Sn*, *Pb*, *Mn*, *Ag* und *Au* innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend mit dem Atomgewicht. Für *K*, *Ca* und *Ba* fand er Zahlen, welche bedeutend (bis zur Hälfte des Wertes) unter dem Atomgewicht lagen, eine eigentümliche

Erscheinung, welche noch nicht aufgeklärt ist. Das Molekulargewicht von *Al*, *Sb* und *Bi* ist hingegen bedeutend gröfser als das Atomgewicht dieser Metalle, ihre Moleküle bestehen also teilweise aus mehreren, vermutlich zwei Atomen. Alle Ergebnisse stimmen sehr gut, sogar im Einzelnen mit dem, was über das Molekulargewicht der Metalldämpfe bekannt ist.

Diese Resultate werden auch durch die Untersuchungen über den Gefrierpunkt von Metalllegierungen bestätigt. Tammann führte derartige Experimente aus und berechnete hieraus die Molekulargewichte einiger Metalle, welche nebst den entsprechenden Atomgewichten in folgender Tabelle verzeichnet sind:

Lösungen in *Hg* nach Tammann. $d\,T_{\text{theor}} = 425$

Metall	Mol. Gew.	Atom Gew.
Kalium	40,5	39,1
Natrium	22,8	23,0
Thallium	181	204
Zink	59	65,4

Heycock und Neville benutzten als Lösungsmittel Natrium später Zinn, Wismut, Cadmium, Blei, Thallium und Zink. Die Tabelle giebt einige ihrer Resultate wieder, und zwar die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung eines Grammatoms der verzeichneten Metalle in 1880 g Zinn. Der theoretische Wert beträgt 2,98.

Nickel	2,94	Palladium	2,78	Wismut	2,40
Silber	2,93	Magnesium	2,76	Calcium	2,40
Gold	2,93	Blei	2,76	Indium	1,86
Kupfer	2,91	Zinn	2,64	Aluminium	1,25
Thallium	2,86	Cadmium	2,43		
Natrium	2,84	Quecksilber	2,39		

Roberts-Austen und G. Meyer haben die Diffusion von Metallen in Quecksilber untersucht, und konnten die eben mitgeteilten Resultate im wesentlichen bestätigen.

Wasserstoff, der manche metallische Eigenschaften zeigt, wird von Palladium ebenfalls einatomig gelöst; in diesem Zustand entsprechen seine Moleküle, wie Hoitsema gefunden hat, nicht der Formel H_2 sondern H.

Feste Lösungen. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der van't Hoff'schen Formel zur Bestimmung des Molekulargewichtes ist natürlich, dafs beim Gefrieren der Lösung sich das Lösungsmittel in reinem Zustand ausscheidet, entsprechend der Voraussetzung, dafs bei der Siedepunktsbestimmung einer Lösnng der gelöste Körper sich nicht verflüchtigt. Diese Bedingung ist nicht immer erfüllt, besonders dann nicht, wenn die gelöste Substanz dem Lösungsmittel chemisch ähnlich ist. So frieren z. B. β-Naphtol aus Naphtalin, Antimon aus Zinn in Verbindung mit dem Lösungsmittel aus und ergeben dann abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigungen; aber auch chemisch nicht verwandte Körper, wie Jod in Benzol, verhalten sich ähnlich. Die Konzentration des gelösten Körpers im flüssigen und festen (ausgeschiedenen) Lösungsmittel steht meist in einem konstanten Teilungsverhältnis.

Wie hier so stellt sich oft ein fester Körper als Lösungsmittel eines andern dar. Wie van't Hoff gezeigt hat, kann man auch den von festen Körpern gelösten Substanzen einen osmotischen Druck zuschreiben und im vollen Sinne von „festen Lösungen" reden. Das Hauptresultat in Bezug auf Molekulargewichtsbestimmung in festen Körpern ist, wie besonders die neuesten Untersuchungen von Bruni u. a. ergeben haben, dafs allem Anschein nach der feste Zustand nicht auf einen hohen Polymerisationsgrad zurückzuführen ist.

Experimentelle Resultate über Siedepunktserhöhungen. Hinsichtlich der Siedepunktserhöhung möge folgende Tabelle, welche unter $dT_{\text{beob.}}$ Beckmanns Resultate enthält, die Richtigkeit der theoretischen Formel $dT = 0{,}02\,\frac{T^2}{\lambda}$ darthun:

Lösungsmittel	$dT_{\text{beob.}}$	$dT_{\text{ber.}}$
Wasser	4—5	5,2
Äthylalkohol	10—12	11,5
Aceton	17—18	16,7
Äther	21—22	21,1
Schwefelkohlenstoff	22—24	23,7
Essigsäure	25	25,3
Äthylacetat	25—26	26,0
Benzol	25—27	26,7
Chloroform	35—36	36,6

Dafs auch hier Ausnahmen (in den Tabellen mit * bezeichnet) vorkommen, ähnlich denen von den berechneten Gefrierpunktserniedrigungen, zeigen folgende Zahlen:

Molekulare Siedepunktserhöhung in Benzol
dT theor. = 26,7.

Anthracen	26,2	Äthylbenzoat	25,0	Phenylsalicylat	24,4
Naphtalin	24,7	Benzoesäureanhydrid	26,9	Borneol	27,2
Benzil	26,0	*Benzoesäure	18,6	Acetophenoxim	26,0
Phenylbenzoat	26,1	*Salicylsäure	21,0	Acetanilid	25,0

Molekulare Siedepunktserhöhung in Chloroform
$dT_{ber.}$ = 36,6.

Naphtalin	36,2	Äthylbenzoat	34,5	*Salicylsäure	26,5
Campher	36,0	*Benzoesäure	24,5		

Molekulare Siedepunktserhöhung in Äthylalkohol
$dT_{ber.}$ = 11,5.

Benzil	11,1	Salicylsäure	11,5	*Lithiumchlorid	13,2
Phenylbenzoat	11,1	*Kaliumacetat	14,5	Quecksilberchlorid	11,8
Äthylbenzoat	10,8	Weinsäure	11,1	*Cadmiumjodid	12,9
Benzoesäure	11,3	Borneol	11,4	*Natriumjodid	16,8

Molekulare Siedepunktserhöhung in Eisessig
$dT_{ber.}$ = 25,3.

Anthracen	25,0	Benzoesäure	25,0
Benzil	24,7	*Natriumacetat	30,8

Molekulare Siedepunktserhöhung in Wasser
$dT_{ber.}$ = 5,2.

Mannit	5,0	Borsäure	4,8	Cadmiumjodid	5,3
Rohrzucker	4,9	Quecksilberchlorid	5,0	*Natriumacetat	9,4

Erwähnenswert sind hier noch folgende Ergebnisse. Die ungleichen Färbungen der Lösungen des Jods in Benzol, Äther, Essigsäure (braun) und in Schwefelkohlenstoff (violett) hat man durch die Ungleichheit der Molekulargröfse erklären zu können geglaubt. Beckmann zeigte indessen, dafs in beiden Fällen das

Molekulargewicht des gelösten Jods gleich ist, entsprechend der Formel J_2 (254) und zwar ebensogrofs wie dasjenige des Joddampfes bei niedriger Temperatur. Auch Phosphor hat in Schwefelkohlenstoff gelöst die gleiche Molekulargröfse, $P_4 = 124$, wie in Gasform. Für Schwefel in Schwefelkohlenstoff fand Beckmann das Molekulargewicht $S_8 = 256$, übereinstimmend mit dem Resultat, das Biltz und V. Meyer für Schwefeldampf erhalten hatten.

Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Es ist zunächst klar, dafs die verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, die Messungen des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung dieselben Werte liefern, vorausgesetzt, dafs die Temperatur stets dieselbe ist. Indessen ist der Einfluss der Temperatur auf die relativen Werte der osmotischen Drucke nur gering, wie Donders und Hamburgers Versuche zeigen und wie aus einem Vergleich der Dampfdruckerniedrigungen hervorgeht, die Tammann bei 100° und Dieterici bei 0° bestimmt hat. Dieses Ergebnis wird auch, wie wir später sehen werden, von der Theorie verlangt, für alle Fälle, wo keine Wärmevorgänge bei der Verdünnung der Lösungen eintreten, eine Voraussetzung, welche für verdünnte Lösungen sehr angenähert erfüllt ist. Erhält man also in einzelnen Fällen voneinander abweichende Resultate, so kann dies nur auf Zufällen oder auf den jeder Methode anhaftenden charakteristischen Eigentümlichkeiten beruhen; auch in dieser Hinsicht ist die grofse Zahl der Möglichkeiten zur Bestimmung des Molekulargewichtes von grofser Bedeutung.

Überblick über die gewonnenen Resultate. Durch diese verschiedenen Methoden ist eine neue Welt, die ehedem fast als unzugänglich galt, der Forschung erschlossen worden. Früher konnte nur für recht wenige Körper, nämlich diejenigen, welche sich vergasen lassen, das Molekulargewicht ermittelt werden. Wegen der grofsen Bedeutung dieser Gröfse für die Chemie hat man auf Grund der verhältnismäfsig wenigen Messungen ein Schema aufgestellt, welches, wie man glaubte, das ganze Gebiet der Chemie umfafste. Der Grundsatz desselben besagt, dafs freie Valenzen in den Atomen nicht auftreten können. Dies sollte der Grund sein, weshalb sich zwei Wasserstoffatome

stets zu einem Molekül vereinigen; denn bestünde die Wasserstoffmolekel nur aus einem einwertigen Atom, so hätte dieses ja eine ungebundene Valenz. Zwar hatten Gasdichtebestimmungen schon damals gelehrt, dafs die Moleküle von Quecksilber und Cadmium aus einem Atom bestehen; da diese jedoch zweiwertig sind, so konnte man dieser Schwierigkeit durch die Annahme entgehen, dafs die beiden Valenzen des Atoms sich gegenseitig binden. Später zeigte sich jedoch, dafs auch die Moleküle einwertiger Metalle aus nur einem Atom gebildet sind; auch fand man die gleichen Verhältnisse für Jod und Brom bei hoher Temperatur. Man begnügte sich indessen mit der Aussage, dafs die Valenzlehre bei hoher Temperatur ihre Gültigkeit verliert, und legte den sog. Ausnahmen wenig Bedeutung bei.

Durch die neueren Molekulargewichtsbestimmungen ist indessen bewiesen, dafs auch bei tiefen Temperaturen, wie beim Gefrierpunkt des Quecksilbers die Moleküle der Metalle, der einwertigen wie der mehrwertigen, in der Regel einatomig sind. Schon oben ist ferner darauf hingewiesen worden, dafs die Atome des gasförmigen und des gelösten Schwefels und Phosphors zu gleich grofsen Komplexen vereint sind, S_8 und P_4. Danach scheinen die Elemente stets Molekeln von einer bestimmten Anzahl Atome bilden zu wollen, unabhängig von dem Aggregatzustand in welchem sie sich befinden.

Ebenso verhalten sich auch die anderen, nicht-elementaren Moleküle. Auch hier hat man in den allermeisten Fällen dasselbe Molekulargewicht für den gelösten und den gasförmigen Körper gefunden. Zwischen zwei Lösungsmitteln, wie z. B. zwischen Wasser und Benzol, besteht oft ein geringerer Unterschied hinsichtlich der Zusammensetzung der gelösten Moleküle, als zwischen einer dieser Flüssigkeiten und dem leeren Raum, welcher als Lösungsmittel für Gase aufgefafst werden kann.

Eine weitere Folgerung aus dem Satz, dafs keine freien Valenzen in den Molekülen vorkommen, war diejenige, dafs die Wertigkeit eines Elementes sich nur um eine gerade Zahl von Einheiten ändern kann. So z. B. tritt Gold einwertig oder dreiwertig auf. Eigentlich, hiefs es, ist Gold dreiwertig, jedoch können sich zwei Valenzen gegenseitig binden, wodurch es, wie im Goldchlorür einwertig erscheint. Goldchlorid und Goldchlorür sollten also umstehende Konstitution besitzen. Indessen

kommen mehrere Fälle vor, in welchen sich die Anzahl der Valenzen um eine ungerade Zahl ändert, wie z. B. das Eisen im Chlorür $Fe\,Cl_2$, und im Chlorid $Fe\,Cl_3$. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, nahm man an, diese Verbindungen enthalten das Eisen vier- und sechswertig, und seien im übrigen nach dem nebenstehenden Schema konstituiert.

Chlorür	Chlorid
Au—) , \ Cl	/ Cl, Au—Cl, \ Cl

Solange die Molekulargewichte dieser Körper nicht zu bestimmen waren, konnte man sich ja mit solchen Annahmen behelfen. Schwerer zu erklären waren die Ausnahmen, welche die Oxydationsstufen des Stickstoffs bilden. Sticksoff ist fünfwertig, und es sollten demnach die Verbindungen N_2O, N_2O_3 und N_2O_5 vorkommen. Dieselben existieren wirklich. Aber aufserdem kommen noch die Oxydationsgrade NO und NO_2 vor, deren Gasdichte den angegebenen Formeln entspricht. Hier ändert sich also die Wertigkeit mit einer ungeraden Anzahl von Einheiten. Dasselbe hat man später für die Chloride des Indiums gefunden. Die gröfsten Schwierigkeiten aber bildet das Ergebnis der neueren Forschung, dafs eine Lösung von Chlornatrium die Cl- und die Na-Atome zum grofsen Teil als Moleküle enthält. Die Valenzlehre kann also in ihrer alten Form unmöglich aufrecht erhalten werden.

Chlorür	Chlorid
/ , Fe—Cl, \ Cl	/ Cl, Fe—Cl, \ Cl, / Cl, Fe—Cl, \ Cl

6. Kapitel.

Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen.

Chemische Reaktionen. Bringt man zwei Körper, welche erfahrungsgemäfs chemisch aufeinander einwirken, in Berührung, so kann man in vielen Fällen direkt beobachten, wie die chemische Reaktion allmählich fortschreitet. Besonders leicht möglich ist dies oft, wenn die beiden reagierenden Körper, wie z. B. Zink in Schwefelsäure, eine sichtbare Trennungsfläche besitzen, also in den sogenannten *heterogenen Systemen.* Sind dagegen die reagierenden Körper durch keine Grenzfläche getrennt, sondern vollkommen gemischt, oder ineinander gelöst, sei es in Gegenwart eines dritten Körpers (Lösungsmittels) oder ohne einen solchen, so müssen feinere physikalische oder chemische Methoden angewandt werden, um die Veränderung irgend einer Eigenschaft der Lösung, welche auf deren chemischen Zusammensetzung beruht, beobachten zu können.

Das typische Beispiel eines solchen sog. *homogenen Systems,* bei welchem sich eine physikalische Eigenschaft im Verlauf der Reaktion auffallend ändert, ist eine Lösung von Rohrzucker in Wasser, welchem Säure zugesetzt ist. Diese Lösung hat für polarisiertes Licht ein gewisses Drehungsvermögen, welches sich allmählich ändert, während der rechtsdrehende Rohrzucker in linksdrehenden Invertzucker (Mischung von gleichen Teilen Dextrose und Laevulose) verwandelt wird, nach der Formel

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} (+ \text{Säure}) = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Laevulose.}}{C_6H_{12}O_6} (+ \text{Säure})$$

Indem man die Änderung im Drehungsvermögen der Lösung verfolgt, kann man bestimmen, wie weit die Reaktion in jedem Augenblick fortgeschritten ist.

Als homogenes System, dessen Reaktionsverlauf auf che-

mischem Wege bestimmt wird, sei beispielsweise eine Lösung erwähnt, in welcher sich Natriumhydroxyd und Äthylacetat nach der Gleichung

$$Na\,OH + CH_3\,COO\,C_2\,H_5 = CH_3\,COO\,Na + C_2\,H_5\,OH$$

zu Natriumacetat und Äthylalkohol umsetzen.

Mit fortschreitender Reaktion nimmt in der Lösung der Gehalt an Natronlauge ab, welcher in jedem Moment leicht durch Titration gemessen werden kann.

Die Menge Substanz, gerechnet in g-Molekeln pro Liter, welche sich in der Zeiteinheit umsetzt, wird als *Reaktionsgeschwindigkeit* des Systems bezeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist oft so grofs, dafs man dieselbe mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln nicht messen kann. Jedoch dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dafs jede chemische Veränderung eine gewisse Zeit erfordert. Diese Zeit ist in heterogenen Systemen im allgemeinen beträchtlich, da in diesen die Reaktion nur an der Grenzfläche der reagierenden Körper stattfindet, und deswegen nicht plötzlich verlaufen kann. Dieser Umstand liegt dem alten Satz zu Grunde: corpora non agunt nisi soluta. Dafs trotzdem ein heterogenes Gemisch manchmal mit aufserordentlicher Geschwindigkeit reagieren kann, zeigt sich z. B. bei der Explosion des Schiefspulvers, in welchem alle reagierenden Körper in fester Form anwesend sind, oder des Mehlstaubs, wobei der eine der reagierenden Körper fest, der andere (der Sauerstoff der Luft) gasförmig ist. Indessen ist in diesen Fällen die Kontaktfläche durch die äufserst feine Verteilung der reagierenden Körper ungeheuer grofs.

Chemisches Gleichgewicht. Mischt man molekulare Mengen von Ester, etwa Äthylacetat, und Wasser, dem eine geringe Menge einer starken Säure, etwa Salzsäure, zugesetzt ist, so geht (bei gewöhnlicher Temperatur) eine langsame Veränderung vor, indem Äthylacetat unter Wasseraufnahme in Äthylalkohol und Essigsäure zerlegt wird nach der Formel

$$\underset{\text{Äthylacetat}}{CH_3\,COO\,C_2\,H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\,O} (+\text{ Säure}) = \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2\,H_5\,OH} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3\,COOH} (+\text{ Säure})$$

Ein derartiger chemischer Vorgang, bei welchem einer der anwesenden Körper, welcher für den zeitlichen Verlauf sehr

wesentlich ist — im vorliegenden Fall die Säure — nicht verbraucht wird, heifst *Katalyse* oder *katalytische Reaktion*. Ein ähnlicher Prozefs ist die oben erwähnte Spaltung des Rohrzuckers in Invertzucker.

Die Katalyse des Äthylacetats verläuft nun nicht, wie man nach der chemischen Formel annehmen könnte, so, dafs schliefslich die gesamte Estermenge in Alkohol und Essigsäure umgewandelt wird, sondern der Vorgang nähert sich einer gewissen Grenze, der sog. *Reaktionsgrenze*. Dieselbe ist im gegebenen Fall erreicht, wenn zwei Drittel des Äthylacetats umgewandelt sind. Mischt man andererseits aequimolekulare Mengen von Alkohol und Essigsäure mit einem kleinen Zusatz von Salzsäure, so wird allmählich Äthylacetat und Wasser gebildet, nach der Formel

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} (+ \text{Säure}) = \underset{\text{Äthylacetat}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{Wasser,}}{H_2O} (+ \text{Säure})$$

das heifst, es findet jetzt eine der obigen Katalyse gerade entgegengesetzte Reaktion statt. Auch dieser Vorgang nähert sich einer Grenze und zwar eben derselben, wie der zuerst erwähnte; dieselbe ist erreicht, wenn je ein Drittel von Äthylalkohol und Essigsäure sich umgesetzt haben.

Um auszudrücken, dafs ein (messbares) Gleichgewicht stattfindet, schreibt man nach van't Hoff die Formel der beiden obigen Vorgänge auf folgende Weise:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O (+ \text{Säure}) \rightleftarrows C_2H_5OH + CH_3COOH (+ \text{Säure}).$$

Das Zeichen $\rightleftarrows$ an Stelle des gewöhnlichen Gleichheitszeichens $=$ soll angeben, dafs die Reaktion, sowohl in der einen wie in der anderen Richtung verlaufen kann, je nach der Konzentration der daran beteiligten Körper, und dafs schliefslich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, welcher dadurch zustande kommt, dafs die beiden entgegengesetzten Reaktionen gleich schnell verlaufen.

Im Gegensatz zu diesen „unvollständig", d. h. nur bis zu einer gewissen Grenze verlaufenden Reaktionen stehen die vollständig verlaufenden, bei welchen sich praktisch die tolalen Mengen der anfangs vorhandenen Substanzen umsetzen; dafür bietet die Inversion des Rohrzuckers ein Beispiel. In diesem Fall wird in der chemischen Reaktionsformel das gewöhnliche Gleichheits-

zeichen gebraucht. Theoretische Gründe machen es aber in höchstem Grade wahrscheinlich, dafs sich Reaktionen in einem homogenen System streng genommen nie vollständig abspielen können. Vielmehr mufs der Theorie gemäfs immer ein Gleichgewicht eintreten; aber oft geht der Verlauf so angenähert vollkommen bis zum Schlufs, dafs man mit den gegenwärtigen physikalischen und chemischen Hilfsmitteln, die auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Körper im System nicht nachweisen kann.

Vollständige Reaktionen kommen dagegen bei chemischen Veränderungen in heterogenen Systemen vor. Den einfachsten Fall einer solchen Umwandlung haben wir vor uns, wenn ein Körper, z. B. Wasser, von einem Aggregatzustand in einen andern übergeht. Bei normalem Druck (760 mm *Hg*) geht Wasser unter 0° vollständig in Eis über, oberhalb 0° findet die Reaktion ebenso vollständig in umgekehrtem Sinne statt. Nur bei 0° stehen (wenn der Druck 760 mm beibehalten wird) Eis und Wasser im Gleichgewicht. Der Punkt: Temp = 0°, Druck = 760 mm wird ***Umwandlungspunkt*** des Systems genannt. Da ferner in diesem speciellen Fall, wie im allgemeinen, wenn nicht Gase am Gleichgewicht teilnehmen, der Druck nur einen unbedeutenden Einflufs besitzt, so sagt man oft, der Umwandlungspunkt des Systems Eis $\rightleftarrows$ Wasser liegt bei 0°. Gleichermafsen liegt der Umwandlungspunkt zwischen monoklinem und rhombischem Schwefel nach Reichers Bestimmungen bei 95,6°. Das System

$$\underset{\text{kryst. Glaubersalz}}{Na_2SO_4 . 10H_2O} + \underset{\text{kryst. Bittersalz}}{Mg\,SO_4 . 7H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{kryst. Astrakanit}}{Na_2Mg(SO_4)_2\,4H_2O} + \underset{\text{Wasser}}{13H_2O}$$

hat seinen nach verschiedenen Methoden gemessenen Umwandlungspunkt bei etwa 21,5°. Mischt man nämlich Glaubersalz- und Bittersalzkrystalle bei Temperaturen unter 21,5°, so findet keine Veränderung statt. Wird aber diese Mischung über 21,5° erwärmt, so wird dieselbe in Astrakanit und Wasser verwandelt.

Solche Systeme, in welchen keine Gase vorkommen, (und Lösungen nur eine untergeordnete Rolle spielen), nennt van't Hoff, welcher mit seinen Schülern diese Umwandlungspunkte studiert hat, ***kondensierte Systeme.*** Dieselben sind dadurch charakterisiert, dafs die Körper zu beiden Seiten des Gleichgewichts-

zeichens (⇄) durch eine Grenzfläche getrennt sind, welche das System heterogen macht. So sind z. B. im zuletzt erwähnten Fall die Glauber- und Bittersalzkrystalle von den Astrakanitkrystallen und dem Wasser durch Trennungsflächen geschieden. Für den flüssigen Teil des Systems, welchen das Wasser mit den drei darin aufgelösten Krystallarten bildet, gilt dagegen nicht das Gesetz der kondensierten Systeme „dafs die Komponenten bei keinem anderen als beim Umwandlungspunkt (21,5°) nebeneinander beständig sind.“

Etwas anders, obwohl nur in quantitativer Hinsicht, verhalten sich solche chemische oder physikalische Umwandlungen, bei welchen ein Gas entsteht. Als Beispiel können wir das System Wasser ⇄ Dampf nehmen. Dasselbe besitzt bei 20° und 17,4 mm Druck einen Umwandlungspunkt, indem bei diesem Druck Wasser nur unter 20°, Dampf nur über 20° beständig ist; bei 20° können beide Formen „koëxistieren.“ Hier ist es also, zum Unterschied von den kondensierten Systemen durchaus notwendig den (Dampf-)Druck für den Umwandlungspunkt anzugeben, da dieser nun von ebenso grofsem Einflufs ist wie die Temperatur.

Früher war man der Ansicht, dafs alle chemischen Reaktionen vollständig seien. Man sagte, die stärkere Affinität mache ihr Recht ganz und gar auf Kosten der schwächeren geltend. Diese Auffassung der chemischen Reaktionen ist von Torbern Bergmann zuerst in ein System gebracht worden und hat bis in die neueste Zeit geherrscht. Besonders die Thermochemiker, vor allen Berthelot, haben sich bemüht diese Betrachtungsweise, welcher eine strengere wissenschaftliche Begründung fehlt, zu verfechten.

Gibbs' Phasenregel. Ein Gleichgewichtszustand zwischen Körpern in einem homogenen System wird der Kürze wegen *„homogenes Gleichgewicht“* genannt. Die entsprechende Bezeichnung für ein heterogenes System ist *„heterogenes Gleichgewicht.“* Die einzelnen, für sich homogenen Teile eines heterogenen Systems nennt W. Gibbs die „Phasen“ des Systems. So existieren beim Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf (also bei 0° und 4,6 mm Druck) drei Phasen, eine feste, Eis, eine flüssige, Wasser, und eine gasförmige, Wasserdampf.

Für die Anzahl dieser Phasen hat Gibbs die Gültigkeit eines wichtigen Gesetzes nachgewiesen, welches unter dem Namen „Gibbs' Phasenregel" bekannt ist. Dasselbe lautet folgendermafsen: Haben wir n Stück verschiedene chemische Substanzen (einfache oder zusammengesetzte), so können dieselben $n + 2$ Phasen bilden, und zwar koëxistieren diese in einem einzigen Punkt (d. h. alle äufseren Bedingungen des Systems, Druck, Temperatur und Zusammensetzung jeder Phase sind gegeben). Wenn wir z. B. die Substanz Wasser für sich betrachten, wobei also $n = 1$ ist, so können drei Phasen dieses Körpers, die feste, flüssige und gasförmige koëxistieren, aber nur in einem Punkt, nämlich bei 0° und 4,6 mm Dampfdruck. Die Zusammensetzung ist von vornherein gegeben, da nur eine Art von Molekülen vorhanden ist. Besteht das System aus zwei Körpern, z. B. Kochsalz und Wasser, so ist $n = 2$, und die Anzahl der Phasen $n + 2 = 4$. Dieselben können koëxistieren bei ungefähr — 21°, wo sich bei Wärmeverlust ein sog. Kryohydrat (konstantes Gemisch von Eiskrystallen und Salzkrystallen) aus der gesättigten Lösung ausscheidet.

Bei dieser Temperatur (—21°, der entsprechende Druck ist 0,73 mm) kommen also zwei feste Phasen vor: Eis und Kochsalz, eine flüssige Phase: gesättigte Kochsalzlösung, welche 35 g Salz auf 100 g Wasser enthält, und schliefslich eine gasförmige Phase: Wasserdampf von 0,73 mm Druck.

Ist die Anzahl der Phasen nur $n + 1$, so kann man (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) willkürlich eine der äufseren Bedingungen feststellen; damit sind dann auch die übrigen fixiert. Haben wir z. B. Wasser ($n = 1$) in flüssigem und gasförmigem Zustand, so ist also die Anzahl der Phasen $n + 1 = 2$. Bestimmen wir jetzt willkürlich die Temperatur zu etwa 20°, so ist damit auch der Druck bestimmt, bei welchem die beiden Phasen nebeneinander bestehen können. (Gesättigter Wasserdampf besitzt bei 20° einen Druck von 17,4 mm).

Zwei Körper, wie Kochsalz und Wasser, ($n = 2$) können bei der festgestellten Temperatur von 20° in $n + 1 = 3$ Phasen koëxistieren; es sind dies Kochsalzkrystalle, darüber eine gesättigte Lösung, 36 g Salz auf 100 g Wasser enthaltend, und endlich Wasserdampf von ungefähr 13,4 mm Druck. Druck und Zusammensetzung sind gegeben, sobald die Temperatur be-

stimmt ist. Wäre umgekehrt die Zusammensetzung der flüssigen Phase gegeben, so liefse sich eine solche gesättigte Lösung nur mit einer einzigen Temperatur und einem einzigen Druck des Wasserdampfs vereinigen.

Ist die Anzahl der koëxistierenden Phasen ebenso grofs, wie die Anzahl der im System anwesenden Körper, so kann man willkürlich zwei der äufseren Bedingungen (z. B. Temperatur und Druck) wählen, womit aber dann die Zusammensetzung der Phasen gegeben ist. Liegen also die zwei Körper Salz und Wasser in zwei Phasen vor, nämlich Lösung und Dampf, so wird durch beliebige Feststellung einer gewissen Temperatur und eines gewissen Druckes die Zusammensetzung der Lösung eindeutig bestimmt. Mit anderen Worten, es giebt nur eine einzige Konzentration der Lösung, welche bei bestimmter Temperatur einen gegebenen Dampfdruck besitzt.

Osmotische Arbeit. Zur Ableitung verschiedener Gleichgewichtsbedingungen haben wir die Kenntnis der Arbeit nötig, welche geleistet wird, wenn ein gelöster Körper durch Entfernung des Lösungsmittels von einer Konzentration in eine andere übergeführt wird. Es kann dies auf verschiedene Arten geschehen, wie durch Verdunsten oder Ausfrieren des Lösungsmittels oder dadurch, dafs dieses vermittels eines semipermeabeln Stempels, welcher den gelösten Körper nicht durchläfst, aus der Lösung ausgeprefst wird. Diese letztere Methode wollen wir bei der Ableitung benutzen. Wir setzen dabei voraus, dafs eine semipermeable Membran für jeden Körper gefunden werden kann, welche nur diesen aber keinen anderen (von den in der Lösung vorhandenen) durchläfst. Exakt ist dies zwar in Wirklichkeit nicht immer möglich, aber im allgemeinen kann man Anordnungen treffen, welche der Bedingung der Semipermeabilität sehr oder beliebig nahe kommen.

Den einfachsten Fall bietet uns zunächst ein fester Körper, welcher sich in einer Flüssigkeit so löse, dafs die Lösung über ihm stets gesättigt sei. Über der Lösung liege ein Stempel aus einem für das Lösungsmittel durchlässigen, für den gelösten Körper undurchlässigen Stoff. Darüber möge sich noch etwas von dem Lösungsmittel befinden. Damit Gleichgewicht herrsche, und nicht Lösungsmittel in die Lösung eindringe, mufs der

Stempel nach früheren Betrachtungen (vergl. S. 27) pro Quadratcentimeter mit einem Gewicht P belastet sein, dessen Druck dem osmotischen Druck der Lösung gleichkommt. Man lasse nun durch Heben des Stempels, wobei wegen der Belastung Arbeit geleistet wird, ein Volumen dv des Lösungsmittels in die unter dem Stempel befindliche Lösung eindringen. Durch die Anwesenheit des festen Körpers hält sich die Konzentration der Lösung und damit ihr osmotischer Druck P stets konstant, und die Arbeit dA beim Lösungsprozefs wird, wie beim Verdunsten einer Flüssigkeit

$$dA = Pdv.$$

Lassen wir nun ein g-Molekül des festen Körpers sich auflösen, so ist nach van't Hoffs Gesetz die geleistete Arbeit wie für eine verdampfende Flüssigkeit

$$A = PV = 2T \text{ cal.},$$

wo V das von einer g-Molekel eingenommene Volumen und T die absolute Temperatur bezeichnet. Diese Arbeit ist wie diejenige bei der Verdampfung einer Flüssigkeit unabhängig vom Druck, unter welchem die Verdampfung stattfindet, und ändert sich nur mit der absoluten Temperatur, mit welcher sie proportional ist.

Natürlich setzen wir dabei voraus, dafs wir es in diesem Fall nicht mit einem der Stoffe (Salze, starke Säuren oder Basen) zu thun haben, welche einen anderen (gröfseren) osmotischen Druck ausüben als denjenigen, welcher sich direkt aus van't Hoffs Gesetz berechnen läfst. Doch ist es leicht, für diese Körper die nötigen Korrektionen einzuführen. Ist durch Versuche festgestellt, dafs der osmotische Druck der betreffenden Lösung i mal gröfser ist als er nach dem van't Hoff'schen Gesetz sein sollte, so hat man nur mit diesem Faktor zu multiplizieren und erhält

$$A_1 = 2iT \text{ cal.}$$

Wir wollen nun die Annahme machen, eine Lösung enthalte eine gewisse Menge einer gelösten Substanz, ohne dafs diese als Bodenkörper anwesend ist. Die Lösung sei, wie oben, mittels eines belasteten Stempels abgeschlossen, über welchem sich Lösungsmittel befindet. Wir lassen etwas von demselben durch Heben des Stempels in die Lösung eintreten, deren os-

motischer Druck jetzt variabel ist und dem van't Hoff'schen Gesetz

$$PV = 2T$$

folgt, wo V das (veränderliche) Volumen bedeutet, in welchem ein g-Molekül gelöst ist. Der Druck, welchen die Substanz auf den Stempel ausübt, ist in jedem Augenblick ebenso grofs, wie wenn die gleiche Anzahl g-Moleküle derselben, anstatt gelöst, in Gasform unter dem Stempel eingeschlossen wäre. Wenn also in diesem Fall durch das Eindringen des Lösungsmittels das Volumen der Lösung bei konstanter Temperatur von v_0 auf v_1 steigt (während gleichzeitig der osmotische Druck von p_0 bis p_1 abnimmt), so wird von der Lösung bei diesem Prozefs eine ebenso grofse Arbeit geleistet, wie von einer ebenso viele Moleküle enthaltenden Gasmasse, welche die gleiche Volumenvermehrung erfährt. Diese Arbeit beträgt nämlich für jedes gelöste g-Molekül bei der konstanten Temperatur T

$$A = 2T \ln \frac{v_1}{v_0} = 2T \ln \frac{p_0}{p_1}.$$

Für einen gelösten Körper, welcher vom van't Hoff'schen Gesetz abweicht, haben wir eine Korrektion einzuführen, ähnlich der oben angegebenen, indem wir mit dem Faktor i multiplizieren.

Wie das Gesetz von Avogadro (und somit auch dasjenige von Boyle-Mariotte und das von Gay-Lussac) für kein wirkliches Gas vollkommen genau gilt, und deswegen oft ein sog. ***ideales Gas*** betrachtet wird, das dem Avogadro'schen Gesetz in aller Strenge folgt, so giebt es auch keine Lösung, für welche das Gesetz von van't Hoff absolut genau zutrifft, weswegen man eine sog. ***ideale*** (verdünnte) ***Lösung*** einführt, für welche man die absolute Gültigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes annimmt.

Henrys Gesetz. Bei den folgenden Ableitungen der Gesetze des Gleichgewichts wird von dem Grundsatz ausgegangen, dafs die Arbeit, welche geleistet wird, wenn ein Körper von einem System in ein anderes übergeführt, und dann bei derselben Temperatur wieder zurückgebracht wird, in Summa Null ist. Angenommen, es befinde sich in einem geschlossenen Gefäfs A ein Gas, z. B. Sauerstoff, vom Druck p in Berührung mit einer Flüssigkeit, z. B. Wasser. Das Gas löst sich dann

in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grad; es übe, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, den osmotischen Druck π aus. In einem anderen geschlossenen Gefäfs B sei das gleiche Gas von dem höheren Druck p_1 in Berührung mit derselben Flüssigkeit (Wasser), welche bei eingetretenem Gleichgewicht so viel von dem Gas aufgelöst enthalte, dafs dessen osmotischer Druck π_1 betrage. Wir lassen nun eine sehr geringe Menge Gas, α g-Moleküle, wo α also eine sehr kleine Zahl ist, von A bei konstanter Temperatur nach B übergehen, wobei durch die Änderung des Druckes die Arbeit geleistet wird:

$$A_1 = 2\alpha T \ln \frac{p}{p_1}.$$

Hierauf presse man die α g-Moleküle Gas in die Flüssigkeit des Gefäfses B, wozu keine Arbeit nötig ist, da Gas und Lösung im Gleichgewicht stehen und α so verschwindend klein ist, dafs die Konzentration in der Flüssigkeit dadurch nicht geändert wird. Dagegen wird eine (negative) Arbeit A_2 beim Verschwinden der α g-Moleküle Gas geleistet;

$$A_2 = -2\alpha T.$$

Nun werde das Gas in B von der Flüssigkeit getrennt, und diese nehme durch eine semipermeable, für Gase undurchlässige Membran, so viel Flüssigkeit auf (v_1 cm^3), als nötig ist, um α g-Moleküle zu der in B gegebenen Konzentration zu lösen. Die entsprechende Arbeit ist

$$A_3 = 2\alpha T,$$

(offenbar kann man die beiden letzten Prozesse in beliebig vielen Unterabteilungen ausführen, wodurch die ganze zur Überführung des Gases in die Flüssigkeit nötige Arbeit verschwindet).

Eine Flüssigkeitsmenge die α g-Moleküle Gas gelöst enthält, trennt man nun vom Gefäfs B, (wodurch dessen Inhalt offenbar in seinen ursprünglichen Zustand gelangt), und läfst sie durch eine semipermeable Membran so viel Wasser ($v - v_1$ cm^3) aufsaugen, bis ihr osmotischer Druck von seinem ursprünglichen Wert π_1 zum Wert π gesunken ist, welcher in der Flüssigkeit des Gefäfses A herrscht.

Damit ist die Arbeit verbunden:

$$A_4 = 2\alpha T \ln \frac{\pi_1}{\pi}.$$

Diese neue Flüssigkeitsmenge, die immer noch α g-Moleküle Gas gelöst enthält, wird mit der Flüssigkeit des Gefäfses A vereinigt, welche vorher von dem in demselben Gefäfs befindlichen Gas getrennt worden ist. Durch eine semipermeable Membran wird das Flüssigkeitsvolumen v_1 ausgeprefst, während die α g-Moleküle im Gefäfs A verbleiben. Dabei wird die Arbeit geleistet

$$A_5 = -2\alpha T = -A_3.$$

Schliefslich läfst man die gelösten α g-Moleküle von der Flüssigkeit des Gefäfses A, in das darüber befindliche Gas vom Drucke p, übergehen, wobei die gleiche Arbeit

$$A_6 = 2\alpha T = -A_2$$

geleistet wird, wie bei der Überführung des Gases in die Flüssigkeit. Nur das Vorzeichen ist entgegengesetzt.

Es is somit

$$A_1 + A_4 = 2\alpha T\left[\ln\frac{p}{p_1} + \ln\frac{\pi_1}{\pi}\right] = 0$$

oder

$$\frac{p}{p_1} = \frac{\pi}{\pi_1} = \text{konstant},$$

d. h., der osmotische Druck des gelösten Gases ist proportional mit dem Druck des Gases über der Lösung.

Da nun der osmotische Druck der Lösung einerseits mit der Konzentration derselben proportional ist, andererseits mit dem Druck des Gases, so ergiebt sich, dafs die Konzentration des Gases in der Lösung zu der Konzentration bezw. Dichte desselben über der Lösung in einem konstanten Verhältnis steht. Es ist dies das nach seinem Entdecker genannte Henry'sche Gesetz.

Man sieht leicht ein, dafs die Ableitung zu einem anderen Resultat führen würde, wenn dem Gas in und über der Lösung nicht das gleiche Molekulargewicht zukäme. Wären z. B. die gelösten Moleküle doppelt so grofs, als die gasförmigen, so würde die Arbeit A_4 nur darin bestehen, $\alpha/2$ g-Moleküle vom osmotischen Druck π_1 zum osmotischen Druck π überzuführen, und man würde erhalten

$$A_1 + A_4 = \alpha T\left[2\ln\frac{p}{p_1} + \ln\frac{\pi_1}{\pi}\right] = 0$$

oder

$$\left[\frac{p}{p_1}\right]^2 = \frac{\pi}{\pi_1} = \frac{c}{c_1}.$$

Die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes, dafs die pro Volumeneinheit gelöste Gasmenge proportional mit dem Gasdruck ist, beweist also, worauf van't Hoff hingewiesen hat, dafs ein Gas in beiden Zuständen die gleiche Molekulargröfse besitzt. Statt des Gases hätte mit der Flüssigkeit (dem Wasser) eine Lösung des Gases in einem anderen Lösungsmittel z. B. Äther in Berührung sein können. Indem man für die ersten Prozesse des vorigen Beweises eine semipermeable Membran einführt, welche für Äther durchlässig ist, aber nicht für Gas, kann man zeigen, dafs

$$\frac{\varphi}{\varphi_1} = \frac{\pi}{\pi_1} = \frac{p}{p_1};$$

φ bezw. φ_1 bedeuten den osmotischen Druck des im Äther gelösten Gases in den Gefäfsen *A* bezw. *B*.

Unter der Voraussetzung, dafs ein Körper — gleichgültig ob er in Gasform vorkommen kann oder nicht — in zwei Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht besitzt, ergiebt sich also das Resultat, dafs die osmotischen Drucke, und folglich auch die Konzentrationen desselben, in beiden Flüssigkeiten in einem konstanten Verhältnis stehen. Es ist dies der Inhalt des folgenden allgemeinen Gesetzes.

Verteilungsgesetz. Schüttelt man eine wässrige Bernsteinsäurelösung mit Äther, so geht ein Teil der Bernsteinsäure in den Äther über. Wendet man dabei wässrige Lösungen von verschiedener Konzentration an, so mufs die Menge Bernsteinsäure, welche in jede Volumeneinheit des Äthers übergeht, um so gröfser sein, je mehr Bernsteinsäure im Wasser gelöst war, und man findet experimentell, dafs der Verteilungssatz gilt, d. h., dafs bei eingetretenem Gleichgewicht die Konzentration der ätherischen Lösung proportional ist mit derjenigen der wässrigen Lösung. Dies zeigen folgende, von Berthelot und Jungfleisch für 15° erhaltenen Resultate, bei welchen c_1 die Anzahl Gramm Bernsteinsäure, welche in 10 cm³ Wasser gefunden wurden, und c_2 die entsprechende Konzentration im Äther bezeichnet. Bei höheren Konzentrationen kommen Abweichungen vor, welche indessen keinen besonders hohen Betrag erreichen. Die Temperatur beeinflufst dieses Teilungsverhältnis in der Weise, dafs c_1/c_2 mit steigender Temperatur wächst.

c_1	c_2	c_1/c_2
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4
0,236	0,041	5,7
0,365	0,061	6,0
0,420	0,067	6,3
0,486	0,073	6,6

Andere Versuche wurden mit Schwefelkohlenstoff und Wasser angestellt, zwischen welchen sich Brom oder Jod verteilte, ferner mit Äther und Wasser, die um Benzoesäure, Oxalsäure, Äpfelsäure oder Weinsäure konkurrierten.

Angenommen, man habe beim ersten Versuch einen Überschuss von fester Bernsteinsäure, die mit Äther und Wasser geschüttelt werde, so bilden sich zwei gesättigte Lösungen von Bernsteinsäure, eine in Äther und eine in Wasser. Entfernt man nun den ungelösten Bodenkörper, so mufs trotzdem das Gleichgewicht bestehen bleiben.

Der Verteilungskoeffizient der Bernsteinsäure, zwischen Äther und Wasser, mufs also dem Verhältnis der Löslichkeiten dieses Körpers in den beiden Flüssigkeiten gleich sein. Indessen ist im Auge zu behalten, dafs in diesem Fall Wasser nicht ganz frei von gelöstem Äther, und Äther nicht ganz frei von gelöstem Wasser ist, so dafs man keine vollkommen übereinstimmenden Resultate bekommt, wenn man die Verteilung mit den Löslichkeiten in reinem Wasser, und in reinem Äther vergleicht.

Befindet sich ein Körper (strenger eine Molekülart) in zwei Phasen (z. B. in einer ätherischen und einer wässrigen Lösung), so steht die Konzentration desselben in der einen Phase zu der Konzentration in der anderen Phase in einem konstanten Verhältnis, vorausgesetzt, dafs die Temperatur die gleiche ist. Dieser allgemeinere Satz umfafst als Specialfall Henry's Gesetz, wo die eine Phase gasförmig, die andere flüssig ist.

Auch die Gesetze, dafs ein fester Körper sich bis zu einem gewissen Konzentrationsgrad in einer Flüssigkeit löst (eine gesättigte Lösung bildet), und dafs Flüssigkeiten und feste Körper bei einer bestimmten Temperatur Dampf bis zu einem gewissen

Druck abgeben, sind Specialfälle des erwähnten Verteilungsgesetzes.

Kinetische Betrachtungen. Die oben gegebenen Ableitungen sind auf die mechanische Wärmetheorie gegründet und also vollkommen streng. Indessen hat man sich bei der Darlegung dieser Gesetze gewöhnlich kinetischer Betrachtungen bedient, welche grofse Dienste geleistet haben und äufserst anschaulich sind, weshalb sie hier angeführt werden mögen.

Angenommen, über Wasser von einer bestimmten Temperatur befinde sich ein leerer Raum. Ein Teil des Wassers verdunstet und erfüllt den leeren Raum mit Wasserdampf. Diese Verdampfung dauert so lange fort, bis die Anzahl der in der Sekunde in das Wasser eindringenden Moleküle ebenso grofs ist, wie die Zahl derjenigen, welche sich aus dem Wasser in den Gasraum begeben. Es herrscht ein sog. *bewegliches Gleichgewicht.* Es ist klar, dafs dieses Gleichgewicht nur von den Verhältnissen in der unmittelbaren Nähe der Trennungsfläche abhängt. Erfährt also der Dampfraum eine Vergröfserung, so mufs diese mit neuem Dampf von demselben Druck wie der ursprüngliche Raum erfüllt werden, sonst würde ja zwischen diesem und den neuen Teilen nicht Gleichgewicht bestehen. An der Grenzfläche verändert sich nichts. Es mufs also eine Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur einen genau bestimmten Dampfdruck besitzen, welcher von der Menge der anwesenden Flüssigkeit und des Dampfes unabhängig ist.

In der gleichen Weise kann man sich vorstellen, dafs die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit so lange stattfindet, bis in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle den festen Körper verlassen, als aus der Lösung zu demselben zurückkehren. Daraus folgt durch einen Schlufs, der dem vorhin für die Verdampfung der Flüssigkeiten angewandten ganz gleichartig ist, dafs ein fester Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit eine gesättigte Lösung erzeugt, deren Konzentration von der Temperatur, aber nicht von der Menge des festen Körpers und des Lösungsmittels abhängt.

Eine Folge dieser Anschauungsweise ist auch, dafs kein Körper frei von Gasdruck oder in einer Flüssigkeit vollkommen unlöslich ist, denn man mufs annehmen, dafs in einer gewissen Zeit immer einige, wenn auch noch so wenige Moleküle den

betreffenden Körper verlassen und in den Gasraum oder in die lösende Flüssigkeit übergehen. Dieser Satz, welcher in solchen Fällen nicht experimentell erhärtet werden kann, in welchen die gelösten oder dampfförmigen Mengen durch die analytischen Hilfsmittel nicht mehr nachweisbar sind, ist von wesentlicher theoretischer Bedeutung.

Betrachten wir näher ein Gas, welches mit einer Flüssigkeit in Berührung steht. Eine Anzahl Gasmoleküle dringen in die Flüssigkeit ein, bis schliefslich das Gleichgewicht zwischen dem Gas und der gesättigten Lösung erreicht ist. Wird nun im Gasraum die Anzahl der g-Moleküle verdoppelt, so dringen in der Zeiteinheit doppelt so viele Gasmoleküle wie früher in die Flüssigkeit ein, da ja die Gasmoleküle in ihrer Bewegung voneinander unabhängig sind. Damit nun wieder Gleichgewicht eintritt, müssen in der Zeiteinheit auch doppelt so viele g-Moleküle wie vorher die Lösung verlassen. Dies trifft ein, wenn ihr Gehalt an Gasmolekülen sich verdoppelt hat. Hiernach ist leicht einzusehen, dafs die Konzentration (der Partialdruck) des Gases mit der Konzentration seiner in der Flüssigkeit gelösten Moleküle proportional sein mufs. (Henry's Gesetz). In derselben Weise kann das allgemeine Verteilungsgesetz abgeleitet werden.

Zustand gelöster Körper. Wie grofs die Analogie zwischen einer Lösung und einem Gas ist, das geht aus der Nernst'schen Methode hervor, Molekulargewichte durch Löslichkeitserniedrigung zu bestimmen. Äther löst sich bei 0° in Wasser so viel, dafs eine bei — 3,85° gefrierende (ungefähr 2 normale) Lösung entsteht. Setzt man nun dieser Lösung einen Körper zu, welcher, wie Campher in Äther löslich, aber in Wasser (praktisch) unlöslich ist, so wird dadurch sowohl die Dampfspannung des Äthers, als auch seine Löslichkeit in Wasser vermindert, und zwar beide Gröfsen im gleichen Verhältnis. Wenn also 1 g-Molekül des zu untersuchenden Körpers in N g-Molekülen Äther aufgelöst wird, so wird die relative Erniedrigung der Löslichkeit des Äthers $1/N$, und der Gefrierpunkt der Äther-Wasserlösung steigt um $3{,}85 \times 1/N$, was mit einem Beckmann-Thermometer gemessen werden kann. Die Bestimmungen sind somit leicht auszuführen.

Die Röhre eines Beckmann'schen Apparates wird mit so-

viel Wasser gefüllt, dafs dieses die Thermometerkugel überragt, und darüber wird eine abgewogene Menge Äther geschichtet. Nachdem sich das Wasser an Äther gesättigt hat, wird sein Gefrierpunkt bestimmt. Hierauf wird eine abgewogene Menge desjenigen Körpers eingeführt, welcher im Äther gelöst werden soll. Hat die Auflösung stattgefunden, so wird aufs neue der Gefrierpunkt bestimmt.

Die Methode setzt, wie gesagt, voraus, dafs der Versuchskörper im Wasser nicht merkbar löslich ist. Sie ist eine Konsequenz des Henry'schen Gesetzes, in Bezug auf die Löslichkeit des Ätherdampfes in Wasser.

Homogene Gleichgewichte. Wir wollen zwei Gefäfse betrachten, welche Salmiakdampf von hoher Temperatur enthalten. Derselbe ist teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure zerfallen, gemäfs der Formel

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl.$$

Das Zeichen $\rightleftarrows$ soll andeuten, dafs Gleichgewicht herrscht, indem in der Sekunde ebensoviel Salmiak zerfällt, als in der gleichen Zeit aus den Spaltprodukten gebildet wird. Die Partialdrucke der drei Komponenten im ersten Gefäfs seien C_1, C_2 und C_3, die im zweiten Gefäfs C_4, C_5 und C_6. Wird jetzt mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden in das erste Gefäfs, das gleichwie das zweite sehr grofs sein soll, unter den konstanten Drucken C_1 und C_2 ein g-Molekül NH_3 und eine entsprechende Menge HCl eingeführt, so beträgt die Arbeit für jede Molekulart $pv = RT = 2T$ cal.

Es mögen sich jetzt die beiden Körper in Salmiak verwandeln, welcher gleichzeitig durch eine andere semipermeable Membran so entfernt wird, dafs der Druck fortwährend konstant bleibt. Beim Herauspressen des neugebildeten g-Moleküls Salmiak, wird die Arbeit $pv = RT = 2T$ cal gewonnen.

Nun lasse man den Salmiak isotherm von der Konzentration C_3 zur Konzentration C_6 übergehen, wobei die Arbeit geleistet wird

$$-A = -RT \ln \frac{C_6}{C_3}.$$

Man presse nun unter diesem Druck den Salmiak in das Gefäfs 2, und lasse ihn in Ammoniak und Salzsäure vom Druck C_4,

bezw. C_5 zerfallen, wozu keine Arbeit aufzuwenden ist (ganz wie bei der Verdampfung des Wassers, welche ebenfalls ohne Arbeitsleistung, aber mit Wärmeverlust vor sich geht). Hierauf werden die neugebildeten Mengen Ammoniak und Salzsäure von den Drucken C_4 und C_5 durch je eine halbdurchlässige Wand entfernt.

Es wird also einerseits für ein g-Molekül Salmiak die Arbeit $pv = RT$ geleistet, und andererseits durch jedes der Gase Ammoniak und Salzsäure die Arbeit $pv = RT$ gewonnen. Läfst man schliefslich je ein g-Molekül Ammoniak und Salzsäure sich isotherm vom Druck C_4 bezw. C_5 zum Druck C_1 bezw. C_2 ausdehnen, so ist der ursprüngliche Zustand wieder erreicht. Bei den letzteren Vorgängen gewinnt man die Arbeitsleistungen

$$A_1 = RT \ln \frac{C_4}{C_1} \quad \text{und} \quad A_2 = RT \ln \frac{C_5}{C_2}.$$

Von den Arbeitsleistungen des ganzen Kreisprozesses heben sich alle gegenseitig auf, aufser $-A$, A_1 und A_2. Da der Kreisprozefs bei konstanter Temperatur und vollkommen umkehrbar (reversibel) geleitet worden ist, so mufs die Summe dieser drei Arbeiten Null sein. Wir erhalten also die Gleichung

$$-A + A_1 + A_2 = 0 = -RT\left(\ln \frac{C_6}{C_3} - \ln \frac{C_4}{C_1} - \ln \frac{C_5}{C_2}\right)$$

oder
$$\frac{C^6}{C_3} = \frac{C_4 \cdot C_5}{C_1 \cdot C_2}$$

oder
$$C_1 \cdot C_2 = k\, C_3 \quad \text{und} \quad C_4 \cdot C_5 = k\, C_6,$$

wo k eine (von der Temperatur abhängige) Konstante ist.

Wären wir von einer Gleichung ausgegangen von der Form

$$mP + nQ + oR + .. = fS + gT + hV + \ldots,$$

welche eine Reaktion bezeichnet, bei welcher m Mole des Körpers P, n Mole des Körpers Q und o Mole des Körpers R u. s. w. sich umsetzen können zu f Molen des Stoffes S, g Molen des Stoffes T, h Molen des Stoffes V u. s. w., so hätte sich als Resultat ergeben

$$m \ln C_P + n \ln C_Q + o \ln C_R + . = . f \ln C_S + g \ln C_T + h \ln C_V + \ldots$$

oder
$$C_P^m \cdot C_Q^n \cdot C_R^o = k\, C_S^f \cdot C_T^g \cdot C_V^h,$$

wo k wiederum eine Konstante ist und C den Partialdruck jedes der im Index angegebenen Stoffe P, Q u. s. w. darstellt.

Da die Konzentrationen bei niedrigen Drucken oder in sehr verdünnten Lösungen den Partialdrucken angenähert proportional sind, so kann man in diesen Fällen C die Konzentration bedeuten lassen. Das in obiger Formel dargestellte „Massenwirkungsgesetz" wird nach den beiden norwegischen Forschern, welche es zuerst ausgesprochen haben, auch das Guldberg-Waage'sche Gesetz genannt. Ursprünglich wurde dasselbe für die Konzentrationen der beteiligten Stoffe aufgestellt, indessen hat es sich später gezeigt, dafs ihm eine strengere Gültigkeit zukommt, wenn C in obiger Formulierung den Partialdruck bezeichnet.

Der besprochene Satz läfst sich einfacher mit Hilfe einer kinetischen Betrachtung herleiten. Wir kehren zu unserem obigen Beispiel zurück, das durch die Gleichung dargestellt wurde

$$NH_4\,Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl,$$

und wir wollen die Mengen pro Volumeneinheit 1 cm^3, (also die Konzentrationen C_3, C_1 und C_2) der drei Körper berücksichtigen.

Die Anzahl der in der Volumeneinheit zerfallenden Moleküle $NH_4\,Cl$ ist proportional mit der im gleichen Raum vorhandenen Gesamtmenge (C_3) dieser Molekülart, denn jedes Molekül zerfällt unabhängig vom anderen. Somit ist die Anzahl der in der Zeiteinheit sich spaltenden Moleküle, wenn k eine von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet

$$N = k C_3.$$

Zur Bildung einer Molekel $NH_4\,Cl$ aus einer Molekel NH_3 und einer Molekel HCl ist es notwendig, dafs die beiden letzteren zusammentreffen. Die Anzahl neugebildeter Molekeln mufs proportional mit der Anzahl solcher Zusammenstöfse sein. Nun ist für ein einzelnes Ammoniakmolekül die Möglichkeit, ein Salzsäuremolekül in der Volumeneinheit zu treffen, offenbar proportional der Anzahl der darin vorhandenen Salzsäuremoleküle, also proportional C_2. Für C_1 Moleküle Ammoniak ist die Anzahl der Zusammenstöfse mit den C_2 Salzsäuremolekeln C_1 mal so grofs. Die Anzahl der Zusammenstöfse N_1 zwischen Ammoniak und Salzsäuremolekeln ist in unserm Fall also proportional mit $C_1\,C_2$ oder es ist

$$N_1 = k_1\,C_1\,C_2.$$

Nun wird gefordert, dafs

$$N_1 = N.$$

Also mufs sein $k\,C_3 = k_1\,C_1\,C_2$

oder $C_3 = K\,C_1\,C_2.$

Spaltet sich, um einen anderen Fall zu besprechen, Wasserdampf bei hoher Temperatur in Wasserstoff und Sauerstoff nach der Formel

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2,$$

so mufs eine Molekel Wasser, damit der Zerfall eintreten kann, eine andere Wassermolekel treffen, und andererseits müssen zur Bildung einer Wassermolekel zwei Wasserstoffmoleküle ein Sauerstoffmolekül treffen. Werden die Konzentrationen von H_2O, H_2 und O_2 mit C_3, C_1 und C_2 bezeichnet, und sei K eine Konstante, so ergiebt sich die Gleichgewichtsbedingung

$$C_3^2 = K C_1^2\,C_2.$$

Es werden also die Koeffizienten der chemischen Formel in der Gleichgewichtsgleichung Exponenten, die Additionszeichen verwandeln sich in Multiplikationszeichen, während an Stelle der Molekularformel die Konzentration des entsprechenden Stoffes tritt.

Das Zeichen $\rightleftarrows$ geht über in $= K$.

Analoge Gleichgewichte sind mehrfach, sowohl an gasförmigen wie an flüssigen Systemen studiert worden. So fand Lemoine für eine Mischung von Jod und Wasserstoff, welche nach der Formel

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$$

sich teilweise zu Jodwasserstoff umwandelt, für die Temperatur von 440° die Werte der folgenden Tabelle, in welcher p_0 den Partialdruck des Wasserstoffs beim Beginn der Reaktion bedeutet, p_0^1 den entsprechenden Druck des Jodgases, und x denjenigen Anteil des Wasserstoffs, der nach eingetretenem Gleichgewicht noch frei ist. Wie man aus der Tabelle ersieht, stimmen die berechneten x-Werte gut mit den beobachteten überein. Die Messungen werden in der Weise ausgeführt, dafs man das Gasgemisch über Wasser auffängt, welches die gebildete Säure absorbiert, worauf der Wasserstoff eudiometrisch bestimmt wird. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur so langsam, dafs

während der Messung eine Verschiebung des Gleichgewichtes nicht eintritt.

p_0	p_0^1/p_0	x beob.	x ber.
2,2 Atm.	1	0,240	0,280
2,33	0,784	0,350	0,373
2,83	0,527	0,547	0,534
2,31	0,258	0,774	0,754
1,15	1	0,255	0,280
0,37	1,36	0,124	0,184
0,45	1	0,266	0,280
0,41	0,623	0,676?	0,470
0,45	0,58	0,614?	0,497
0,46	0,56	0,600?	0,510
0,48	0,53	0,563	0,535
0,48	0,26	0,794	0,756
0,25	1	0,250	0,280
0,10	1	0.290	0,280

Andere, ähnliche Gleichgewichtsverhältnisse, wie z. B. der folgenden Reaktionen

$$N_2\,O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

$$2\,NO_2 \rightleftarrows 2\,NO + O_2$$

$$HCl + (CH_3)_2\,O \rightleftarrows (CH_3)_2\,OHCl$$ (Salzsäuremethyläther)

sind untersucht worden, wobei sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ergeben hat.

Ein bekanntes Beispiel einer zwischen Flüssigkeiten verlaufenden Reaktion, welche dem Guldberg-Waage'schen Gesetz gehorcht, ist die Bildung, bezw. Zersetzung des Äthylacetats:

$$CH_3\,COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3\,COOC_2H_5 + H_2O.$$

Dieses Gleichgewicht ist zuerst von Berthelot und Péan de St. Gilles experimentell bearbeitet, und später sowohl von Guldberg und Waage, wie auch von van't Hoff berechnet worden.

Die Resultate sind in folgender Tabelle mitgeteilt, welche unter m die Anzahl Alkoholmoleküle angiebt, welche auf ein Molekül Säure einwirken, und unter x die bei eingetretenem Gleichgewicht gebildete Estermenge.

m	x beob.	x ber.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
1,00	0,667	(0,667)
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist, wie man sieht, befriedigend. Auch das Studium verschiedener Gleichgewichte in Lösungen hat recht gute Bestätigungen der Theorie geliefert, worüber man das Nähere in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie findet.

Die Gleichgewichtsverhältnisse, in einem *homogenen* System zwischen *verschiedenen* Molekülarten, werden also durch das Guldberg-Waage'sche Gesetz geregelt; die Gleichgewichtsverhältnisse *einer* Molekülart, zwischen zwei Phasen eines heterogenen Systems, werden durch den Verteilungssatz bestimmt. Diese beiden Gesetze gestatten jedes beliebige Gleichgewicht zu berechnen. Dieselben haben vielfache Dienste geleistet, wo es sich um die Untersuchung von Dissociationserscheinungen bei hohen Temperaturen gehandelt hat; weitere Anwendungen von diesen Gesetzen machen wir später beim Studium der elektrolytischen Dissociation.

Clapeyrons Formel. Mit Hilfe des Carnot'schen Kreisprozesses hat Clapeyron im Jahre 1834 für den Verdampfungsprozefs folgende Beziehung abgeleitet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{(V - V_1)T}.$$

In derselben bedeutet l die Verdampfungswärme eines Gramms der Flüssigkeit, T die absolute Temperatur, V und V_1 die Volumina eines Gramms des Dampfes bezw. der Flüssigkeit.

Man kann diese Gleichung leicht so umändern, dafs sie für ein g-Molekül gilt. Multipliziert man nämlich Zähler und Nenner des obigen Bruches mit dem Molekulargewicht M der zu betrachtenden Substanz, so erhält man im Zähler die mole-

kulare Verdampfungswärme $M \cdot l = \lambda$ der Substanz, im Nenner $MV - MV_1 = v - v_1$ die Molekularvolumina des Dampfes und der Flüssigkeit; also wird

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(v - v_1)\, T}.$$

In dieser Form haben wir die Gleichung bereits früher (S. 46) angewandt. Vernachlässigt man das Molekularvolumen v_1 der Flüssigkeit gegen dasjenige des Gases v, was stets zulässig ist, wenn man sich nicht in der Nähe der kritischen Temperatur befindet, so ergiebt sich mit Anwendung des Gesetzes $pv = RT$

$$\frac{dp}{p\,dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

oder

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}.$$

Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur. Da nach dem Vorhergehenden die Auflösung eines Körpers in einem Lösungsmittel vollkommen der Verdampfung einer Flüssigkeit im leeren Raum entspricht, wenn man an Stelle des Dampfdrucks den osmotischen Druck setzt, so folgt, dafs für die Auflösung die dem Clapeyron'schen Gesetz analoge Beziehung gelten mufs:

$$\frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{\lambda}{iRT},$$

wenn π den osmotischen Druck der gesättigten Lösung und i, wie früher (vergl. S. 72) den Koeffizienten bedeutet, welcher in der Formel für den osmotischen Druck $\pi V = iRT$ eingeht. Dieselbe geht über in die Form

$$\pi = iCRT,$$

wenn die Konzentration mit $C = \frac{1}{V}$ bezeichnet wird. Aus dieser Gleichung folgt:

$$d \ln \pi = d(\ln C + \ln T) = d \ln C + \frac{dT}{T}$$

und weiter

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\lambda - iRT}{iRT^2} = \frac{\lambda_1}{iRT^2}.$$

Es bedeutet λ diejenige Wärme, welche verbraucht wird, wenn ein g-Molekül Flüssigkeit bei ***konstantem Druck,*** also unter Volumenvergröfserung in Gasform übergeht, indem die äufsere Arbeit $iRT = 2iT$ geleistet wird. (Vergl. S. 72). Hingegen wird für die Auflösung die Wärme λ_1 betrachtet, welche erforderlich ist, wenn dieser Vorgang ohne Leistung äufserer Arbeit, d. h. bei konstantem Volumen geschieht. Das Volumen der Lösung wird nämlich beim Lösungsprozefs nicht erheblich geändert.

Nun ist

$$\lambda_1 = \lambda - iRT,$$

d. h. die Verdampfungs- oder Lösungswärme bei konstantem Volumen unterscheidet sich von derjenigen bei konstantem Druck um die äufsere Arbeit.

Die oben erwähnte Beziehung hat van't Hoff geprüft und durch die Erfahrung bestätigt gefunden, wie die folgende Tabelle zeigt.

Substanz	Temperatur		Löslichkeit		Lösungswärme		
	t	t_1	s	s_1	beob.	ber.	i
Bernsteinsäure	0	8,5	2,9	4,22	6,7	6,5	1
Benzoesäure	4,5	75	0,182	2,193	6,5	6,7	1
Salicylsäure	12,5	81	0,16	2,44	8,5	8,9	1
Oxalsäure	0	10	5,2	8,0	8,5	8,2	1,25
Borsäure	0	12	1,95	2,92	5,6	5,2	1
Kalk	15,6	54,4	0,13	0,103	— 2,8	— 2,8	2,6
Baryt	0	10	1,5	2,22	15,2	16,3	2,7
Anilin	16	35	3,1	3,6	0,1	0,7	1
Amylalkohol	0	18	4,23	3,0	— 2,8	— 3,3	1
Phenol	1	45	7,1	10,2	2,1	1,4	1
Kaliumoxalat, sauer	0	10	2,2	3,1	9,6	9,8	1,8
Kaliumbichromat	0	10	4,6	7,4	17	17,3	2,36
Alaun	0	9,4	3	4,05	20,2	21,9	4,5
Kaliumchlorat	0	15,4	3,3	6,03	10	11	1,8
Borax	0	10	2,83	4,65	25,8	27,4	3,6
Baryumnitrat	0	9	5,2	7,0	9,4	8,8	2,2
Quecksilberchlorid	10	50	6,6	11,8	3	3	1,1

Die Tabelle giebt in der ersten Reihe den untersuchten Körper an; ferner unter t und t_1 zwei Temperaturen, bei welchen Löslichkeitsbestimmungen angestellt worden sind, und unter s und s_1 die diesen Temperaturen entsprechenden Löslichkeiten, ausgedrückt in Prozent. Streng genommen wäre dieselbe zwar in Gramm pro 100 Kubikcentimeter zu messen, aber die so berechneten unterscheiden sich von den tabellierten Werten nur unbedeutend, besonders wenn es sich um kleine Prozentgehalte handelt. Es folgt auf diese Daten die Lösungswärme angegeben in grofsen Kalorien (1 Cal. = 1000 cal.), und zwar sowohl die beobachtete, meist nach den Messungen von Thomsen, als auch die nach obigem Gesetz von van't Hoff berechnete. Schliefslich findet man die Gröfse i (bei der Konzentration $\frac{s + s_1}{2}$ und der Temperatur $\frac{t + t_1}{2}$) für die verschiedenen Körper verzeichnet. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten kann, wie man sieht, befriedigend genannt werden.

Integriert man die in Rede stehende Formel, so ergiebt sich

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = \frac{\lambda_1}{2i}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)$$

oder

$$C_1 = C_0 \, e^{\frac{\lambda_1}{2i} \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}.$$

Da sich nun $T_0 T_1$ für ein kleines Temperaturintervall wenig ändert, wie auch λ_1 und i, so findet man, dafs mit ausreichender Genauigkeit geschrieben werden kann

$$C_1 = C_0 \, e^{A(t_1 - t_0)},$$

wo A den Wert $\frac{\lambda_1}{2i} \cdot \frac{1}{T_0 \cdot T_1}$ zusammenfafst und $t_1 - t_0 = T_1 - T_0$ in Celsiusgraden gerechnet werden kann. Die Konzentration einer gesättigten Lösung wächst also mit der Temperatur angenähert nach einer Exponentialfunktion, so dafs die Löslichkeit beinahe in demselben Verhältnis zwischen 0° und 5° zunimmt, wie zwischen 5° und 10°, zwischen 10° und 15° u. s. w. Auf diese Eigentümlichkeit hat zuerst Nordenskiöld hingewiesen.

Änderung homogener Gleichgewichte mit der Temperatur. Genau die gleichen Beziehungen gelten, wenn es sich nicht um das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf, sondern allgemein um ein Gemisch von Dämpfen

und Flüssigkeiten handelt. Letztere gehen wegen ihres relativ geringen Volumens nicht in die Formeln ein. Haben wir also eine im Gleichgewicht befindliche Mischung von Salmiakgas, Ammoniak und Salzsäure, deren Partialdrucke p_3, p_1 und p_2 betragen mögen, und tritt eine Änderung der Temperatur ein, so gilt für eine damit verbundene Änderung des Gleichgewichtes

$$NH_4\,Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

die oben besprochene Beziehung. Nur ist zu beachten, dafs ein g-Molekül Salmiak verschwindet, wenn je ein g-Molekül Ammoniak und Salzsäure gebildet wird. Wendet man mit van't Hoff die Clapeyron'sche Formel auf diesen Fall an, so findet man

$$\frac{d \ln p_1}{d T} + \frac{d \ln p_2}{d T} - \frac{d \ln p_3}{d T} = \frac{\mu}{R T^2},$$

wo μ die Wärmemenge bedeutet, welche absorbiert wird, wenn ein Mol Salmiak in ein Mol Ammoniak und ein Mol Salzsäure umgewandelt wird. Diese Gleichung gilt unter der Bedingung, dafs der Druck konstant gehalten wird; geht die Umwandlung bei konstantem Volumen vor sich, so kann man wie bei Lösungen an Stelle der Drucke die entsprechenden Konzentrationen (C) einsetzen und erhält dann:

$$\frac{d(\ln C_1 + \ln C_2 - \ln C_3)}{d T} = \frac{\mu}{R T^2}$$

oder

$$\frac{d \ln \dfrac{C_1\, C_2}{C_3}}{d T} = \frac{\mu}{R T^2}.$$

Für konstante Temperatur gilt nun die Gleichung

$$\frac{C_1\, C_2}{C_3} = K.$$

Es ergiebt sich also für die Änderung von K mit der Temperatur

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\mu}{R T^2}$$

oder integriert

$$\ln K = \frac{\mu}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right) + M,$$

wo M eine Konstante ist, oder

$$K = Me^{-\frac{\mu}{R}\frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}.$$

Allgemein gilt für eine Reaktion, welche nach der chemischen Formel

$$mP + nQ + oR + \ldots = fS + gT + hV + \ldots$$

verläuft, die Gleichung

$$C_P^m \cdot C_Q^n \cdot C_R^o \ldots = K\, C_S^f \cdot C_T^g \cdot C_V^h,$$

wo K wieder eine Konstante ist und C_P, C_Q u. s. w. die Konzentrationen (genauer die osmotischen Drucke) der Körper P, Q u. s. w. bedeuten. Werden ferner μ cal absorbiert, wenn bei dieser Reaktion m Mole des Stoffes P, n Mole des Stoffes Q u. s. w. sich in f Mole des Stoffes S u. s. w. umwandeln, so erhalten wir, falls sich das Volumen mit der Temperatur nicht erheblich ändert, für die Änderung der Konstante K mit der Temperatur die gleiche Formel wie im obigen Specialfall:

$$\ln K = \frac{\mu}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right) + M$$

oder

$$\log K = \frac{\mu}{2{,}3025 \cdot R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right) + M_1,$$

wenn M und M_1 zwei Integrationskonstanten bedeuten, welche die Werte von $\ln K$ und $\log K$ bei der Temperatur T_0*) angeben. Da μ in Kalorien ausgedrückt wird, so ist $R = 2$ zu setzen.

Wenn μ positiv ist, d. h. wenn bei der Reaktion Wärme absorbiert wird und T_1 gröfser ist als T_0, so wird offenbar $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)$ negativ und $\ln K < M$, d. h. mit steigender Temperatur werden die Konzentrationen C_P, C_Q u. s. w. geringer und die Konzentrationen C_S, C_T u. s. w. gröfser. Hieraus ist folgender allgemeine Schlufs zu ziehen, welcher sowohl für heterogene als homogene Systeme gilt:

*) Diese Bedeutung von M und M_1 wird leicht gefunden, wenn man $T_1 = T_0$ setzt.

In einem Gleichgewicht nimmt mit steigender Temperatur dasjenige System von Körpern zu, dessen Bildung unter Wärmeabsorption verläuft.

Für diesen äufserst wichtigen Satz mögen einige Beispiele angeführt werden. Beim Schmelzen eines Körpers wird Wärme absorbiert, also mufs der geschmolzene Anteil des Körpers vermehrt werden, wenn die Temperatur steigt.

Da es sich in diesem Fall um ein kondensiertes System handelt, geschieht der Übergang beim Überschreiten des Schmelzpunkts plötzlich, wenn der Druck konstant gehalten wird. Ebenso wird Wärme bei der Verdampfung gebunden, folglich mufs in einem Gefäfs, in welchem sich Wasser und Dampf im Gleichgewicht befinden, bei steigender Temperatur die Dampfmenge auf Kosten des Wassers zunehmen. Die meisten Körper lösen sich in Wasser unter Wärmeabsorption, folglich mufs die Löslichkeit derselben mit der Temperatur wachsen. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen Kalk und die meisten Kalksalze, Amylalkohol u. a. Körper, deren Auflösung mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Da der Zerfall des Salmiaks in NH_3 und HCl unter Wärmeabsorption von 44500 cal geschieht, so mufs dieser Zerfall mit der Temperatur zunehmen. Setzt man in der vorhergehenden Formel $T_1 = 0$, so findet man $\ln K = \infty$, d. h. eine der Konzentrationen C_S, C_T oder C_V mufs gleich Null sein. Beim absoluten Nullpunkt reagieren also die Körper so, dafs das System, welches sich unter Wärmeabsorption bildet, so vollständig als möglich (bis einer der beteiligten Körper verbraucht ist) in das entgegengesetzte System übergeht. Beim absoluten Nullpunkt ist also wirklich die Behauptung der älteren Thermochemiker richtig, dafs stets die Reaktion eintritt, welche mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Für gewöhnliche Temperatur, welche ja nicht so besonders hoch über dem absoluten Nullpunkt liegt, trifft diese Behauptung in den meisten der untersuchten Fälle zu, wenn auch zahlreiche Ausnahmen vorkommen. Dieselbe kann also von gewissem Nutzen sein, indem sie gestattet vorauszusagen, in welcher Richtung eine Reaktion bei normaler Temperatur wahrscheinlich gehen wird.

Maxima und Minima beim Gleichgewicht. Es ist zu beachten, dafs die Umwandlungswärme μ sich oft mit der Temperatur ändert. So kann z. B. die Verdampfungswärme des

Wassers bei konstantem Druck Q_p und $t°$ Celsius nach Regnault durch die Formel (gültig für 1 Gramm) ausgedrückt werden:

$$Q_p = 606{,}5 - 0{,}695\, t.$$

Umgerechnet für ein g-Molekül und abs. Temperatur giebt dies

$$\mu_p = (10917 - 12{,}51\, t) = (14332 - 12{,}51\, T) \text{ cal.}$$

Nehmen wir nun an, der Dampf entwickle sich aus dem Wasser in einem abgeschlossenen Raum, so wird keine Arbeit geleistet. Da Regnaults Formel für konstanten Druck aufgestellt ist, so wird die Verdampfungswärme μ_v bei konstantem Volumen $2T$ cal. kleiner (vergl. S. 86) und es beträgt also

$$\mu_v = (14332 - 14{,}51\, T) \text{ cal.}$$

Bei einer Temperatur von $T = 14332 : 14{,}51 = 988$, d. h. bei 715° C. sollte nach dieser Formel die Verdampfungswärme des Wassers Null werden. In Wirklichkeit trifft dies viel früher ein, nämlich bei der kritischen Temperatur, also ungefähr 365° C.

Zuweilen wechselt μ bei einer bestimmten Temperatur sein Vorzeichen. In solchen Fällen besitzt das eine System ein Maximum oder Minimum. Solche Verhältnisse zeigen sich nach Untersuchungen von Etard und Engel bezüglich der Löslichkeit der Sulphate und bei sehr hohen Temperaturen der Salze im allgemeinen. So sollte z. B. $FeSO_4$ ein Löslichkeitsmaximum bei 63° haben, $ZnSO_4$ bei 82°, $NiSO_4$ bei 122°, $CuSO_4$ bei 130°, u. s. w. Nun findet oft bei der betreffenden Temperatur eine Umwandlung des festen Salzes statt, wobei dieses Krystallwasser verliert, so daſs zwei verschiedene Salze auftreten, deren Löslichkeitskurven sich schneiden. So geht z. B. Natriumsulfat bei 34° C von der Modifikation $Na_2SO_4 + 10H_2O$ (gewöhnliches krystallisiertes Glaubersalz) in das wasserfreie Salz Na_2SO_4 über. Ersteres löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption (von 18760 cal nach Thomsen), letzteres unter schwacher Wärmeentwicklung (4600 cal). Mit steigender Temperatur nimmt also, wie nebenstehendes Diagramm zeigt, die Löslichkeit des er-

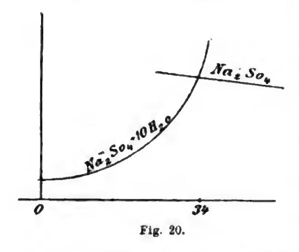


Fig. 20.

steren Salzes zu, diejenige des zweiten ab, wodurch die Löslichkeit des Glaubersalzes ein (scheinbares) Maximum bei 34° besitzt. Nach Etards und Engels Kurven zu urteilen, welche durchweg scharfe Ecken aufweisen, haben auch bei den übrigen Salzen die Maxima der Löslichkeit die gleiche Ursache.

Ein wirkliches Maximum eines Gleichgewichtes haben Troost und Hautefeuille bei der Dissociation des Siliciumchlorids nachgewiesen, Ditte bei der Dissociation des Selenwasserstoffs. In diesen Fällen mufs man also annehmen, dafs die Wärmemenge, welche beim Zerfall dieser Körper absorbiert wird, anfangs positiv ist, dann beim Maximum der Dissociation das Vorzeichen wechselt, so dafs bei höherer Temperatur die Spaltung von Wärmeentwicklung begleitet ist.

In neuester Zeit hat Knüpffer ein interessantes Beispiel für einen wirklichen Umkehrpunkt gefunden, welchen die Reaktion

$$\underset{\text{fest}}{TlCl} + KSCN\,\text{aq} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{TlSCN} + KCl\,\text{aq}$$

bei 32° besitzt.

A. Klein hat den durch die Gleichung

$$\underset{\text{fest}}{PbJ_2} + \underset{\text{gelöst}}{K_2SO_4} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{PbSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{2KJ}$$

dargestellten Vorgang untersucht; dieser ist, wie sich aus elektrischen Messungen ergeben hat, unter 8° ein ***endothermer,*** d. h. Wärme absorbierender, über 8° ein ***exothermer,*** d. h. Wärme entwickelnder Prozefs.

Die Erscheinung, dafs chemische Prozesse bei einer hinreichend hohen Temperatur zuweilen in entgegengesetzter Richtung verlaufen, wie bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. unter Wärmeabsorption, ist von aufserordentlich grofser Bedeutung für die Chemie. Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur ganz unbeständig sind, können sich bei höherer Temperatur bilden, und ebenso können in der Kälte Verbindungen entstehen, welche schon bei normaler Temperatur unter Wärmeabsorption zerfallen.

Einflufs des Druckes. Aufser der Temperatur kommt für die Beurteilung des Zustandes eines Körpers auch der Druck in Betracht. Hinsichtlich dieses Einflusses gilt der allgemeine Satz:

Druckverminderung begünstigt das System mit gröfserem Volumen.

So befinden sich z. B. bei 0° und dem Druck von 1 Atmosphäre Wasser und Eis im Gleichgewicht. Wird der Druck vergröfsert, so schmilzt das Eis, da das specifische Volumen des Schmelzwassers kleiner ist. Im allgemeinen nimmt dagegen ein Körper in geschmolzenem Zustand ein gröfseres Volumen ein, als in fester Form. Deswegen steigt meistens der Schmelzpunkt mit dem Druck, wie Bunsen dies für Paraffin und Wallrath nachgewiesen hat. Mit steigendem Druck scheint übrigens dieser Volumenunterschied zu verschwinden, da diese Körper in geschmolzenem Zustand kompressibler sind, als in fester Form. Deswegen ist es sehr wohl denkbar, dafs sich die Körper bei sehr hohen Drucken wie Wasser verhalten, und dafs also bei einem gewissen Druck der Schmelzprozefs von keiner Volumenveränderung begleitet ist, wie Tammann hervorgehoben hat.

Der Einflufs des Druckes auf die Löslichkeit der Salze ist von Ferd. Braun studiert und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden. In ähnlichen Fällen pflegt indessen der Einflufs des Drucks auf den Gleichgewichtszustand nur unbedeutend zu sein, da wir nicht imstande sind, besonders hohe Drucke anzuwenden. Ganz anders liegen natürlich die Verhältnisse, sobald wir uns mit dem Inneren der Erde oder Sonne beschäftigen, wo der Druck durch seine ungeheure Gröfse eine aufserordentliche Rolle spielen mufs.

---

7. Kapitel.

Reaktionsgeschwindigkeiten.

Eintritt des Gleichgewichtszustandes. Befindet sich ein chemisches System nicht im Gleichgewichtszustand, so nähert es sich demselben mit gröſserer oder geringerer Geschwindigkeit. Manche Reaktionen gehen so auſserordentlich schnell, daſs man ihren Verlauf nicht verfolgen kann, andere so langsam, daſs ein Fortschritt derselben nicht bemerkbar ist. In dieser Hinsicht übt die Temperatur meistens einen enormen Einfluſs aus. So sind für eine Mischung von Wasserstoff und Jod zur Erreichung des Gleichgewichts im Ölbad (bei 265°) mehrere Monate erforderlich, bei 350° ungefähr ebensoviele Tage, und bei 440° etwa die gleiche Anzahl Stunden.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Knallgas, eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, das über 580° unter Explosionserscheinung reagiert, während es sich bei 155° in merkbarer Menge erst im Verlauf von Monaten zu Wasser vereinigt (V. Meyer) und bei normaler Temperatur vollkommen inaktiv zu sein scheint, was allerdings sehr wahrscheinlich nicht der Fall ist.

Folgende Reaktionen, deren zeitlicher Verlauf am eingehendsten untersucht ist, mögen als typisch für alle übrigen angeführt werden: Die Inversion des Rohrzuckers unter der Einwirkung von Säuren, der Zerfall der Ester in Alkohol und Säure, und die Verseifung der Ester mit Basen.

Inversion des Rohrzuckers. Der erste, welcher den Verlauf der Inversion des Rohrzuckers untersuchte, war Wilhelmy (1850). Dieser Forscher fand, daſs die in der Zeiteinheit invertierte Menge Rohrzucker unter sonst vergleichbaren Verhältnissen proportional ist mit der Konzentration des Zuckers in

der Lösung. Beträgt die Konzentration des Rohrzuckers A g-Moleküle (Mole) und sind zur Zeit t bereits x Mole umgewandelt, so sind zu dieser Zeit noch $(A-x)$ Mole übrig. Die Menge dx, welche im Zeitteil dt umgesetzt wird, ist also nach Wilhelmy proportional mit $A-x$. Somit ist, wenn K eine Konstante ist,

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)$$

und durch Integration erhält man

$$\ln \frac{A-x_0}{A-x_1} = K(t_1-t_0).$$

Die Menge des Rohrzuckers kann sehr genau aus der Gröfse der Drehung bestimmt werden, welche die Lösung dem polarisierten Licht erteilt. In der nächsten Tabelle ist unter t die seit Beginn der Reaktion verflossene Zeit (in Minuten) angegeben, unter α der Drehungswinkel der Lösung für polarisiertes Licht und schliefslich in der dritten Kolumne die Konstante

$$K = \frac{1}{t_1-t_0} \log \frac{A-x_0}{A-x_1},$$

d. h. die specifische Reaktionsgeschwindigkeit. Die Drehung der Lösung, welche im Anfang wegen des rechtsdrehenden Rohrzuckers positiv ist, wird schliefslich durch die überwiegende Menge linksdrehenden Invertzuckers negativ. Bei $t_1 = \infty$, d. h. nach sehr langer Zeit ist die Spaltung des Rohrzuckers so gut wie vollständig. Die angeführten Resultate sind bei 25° mit einer 20% Rohrzuckerlösung unter Anwendung von 0,5 norm. Milchsäure gewonnen:

t_1	α^0	K
0	34,50	—
1435	31,10	0. 2348
4315	25,00	2359
7070	20,16	2343
11360	13,98	2310
14170	10,61	2301
16935	7,57	2316
19815	5,08	2291
29925	— 1,65	2330
∞	—10,77	—

Verseifung eines Esters. Da in der eben besprochenen Reaktion von den zwei beteiligten Körpern Rohrzucker und Wasser die Menge des letzteren als konstant angesehen werden kann, so ändert sich (praktisch) nur die Konzentration *einer* Molekülart, entsprechend der gegebenen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x).$$

Solche Reaktionen hat van't Hoff als *monomolekulare* bezeichnet. Noch häufiger als diese sind die chemischen Vorgänge, in welchen zwei reagierende Substanzen im Verlauf des Prozesses verschwinden. Das bekannteste Beispiel einer solchen *bimolekularen* Reaktion ist die Verseifung der Ester. Dieselbe verläuft, wie schon Seite 66 erwähnt, nach der Gleichung

$$NaOH + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

Haben wir im Anfang von beiden Stoffen äquivalente Mengen, A g-Moleküle im Liter, so mufs sich auch zur Zeit t von jedem der zwei Körper die gleiche Menge, sie betrage x g-Moleküle, umgesetzt haben, und somit die gleiche Menge $A—x$ g-Moleküle im Liter übrig sein. Nun ist die in der Zeiteinheit neugebildete Menge Natriumacetat nach dem oben Gesagten, proportional mit der Konzentration des Äthylacetats und der Natronlauge; also ist

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^2,$$

woraus durch Integration folgt:

$$\frac{1}{A - x_0} - \frac{1}{A - x_1} = K(t_1 - t_0),$$

wobei K wieder die specifische Reaktionsgeschwindigkeit darstellt.

Als Beleg für diese Gleichung sei folgende Versuchsserie von Th. Madsen angeführt. In der ersten Kolumne ist die Zeit in Minuten angegeben, in der zweiten die Konzentration der Base in $\frac{1}{250}$ n-Lösung als Einheit, in der dritten die Konstante der specifischen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Versuche sind bei 10,2° ausgeführt mit 0,02485 norm. Lösungen von Äthylacetat und Natronlauge:

t (Min.)	$A-x$	K	t (Min.)	$A-x$	K
0	4,60	—	16,3	2,74	2,28
3,8	3,98	2,23	20,1	2,53	2,23
7,3	3,52	2,28	24,0	2,28	2,28
12,3	3,03	2,28	27,1	2,17	2,23

Geschwindigkeiten in heterogenen Systemen. Bereits im vorhergehenden Kapitel ist erwähnt worden, dafs das Gleichgewicht eines Systems von Molekülen als „beweglich“ aufzufassen ist. Der Gleichgewichtszustand eines chemischen Systems ist also erreicht, wenn die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich gehen. Wird also die Geschwindigkeit der Esterzersetzung durch die Formel dargestellt:

$$-\frac{d\,C_{\mathrm{Ester}}}{dt} = k\,C_{\mathrm{Ester}} \cdot C_{\mathrm{Wasser}} - k'\,C_{\mathrm{Alkohol}}\,C_{\mathrm{Säure}},$$

so ist die Gleichgewichtskonstante der Esterhydrolyse K gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten

$$K = \frac{k}{k'}.$$

Eine ebenso einfache Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Gleichgewicht hat sich in heterogenen Systemen, nämlich beim Studium der Verdampfung und der Auflösung, ergeben.

Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf ist eingetreten, wenn die Maximaltension P der Flüssigkeit gleich dem Partialdruck p ihrer Moleküle im darüber befindlichen Dampfraum ist, also wenn $P = p$. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist in jedem Augenblick proportional der Differenz dieser beiden Gröfsen, also $= k\,(P - p)$.

Ebenso ist, wie Noyes und Whitney gefunden haben, die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Moment proportional mit der Differenz zwischen der Konzentration der Sättigung C und der gerade vorhandenen c, also $= k\,(C - c)$.

Der einer Auflösung entgegengesetzte Vorgang, die Krystallisation, ist hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes in neuester Zeit eingehend von Tammann untersucht worden. Die Ge-

schwindigkeit wächst anfangs mit dem Grad der Unterkühlung, erreicht ein Maximum und nimmt bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder ab, und kann dann aufserordentlich kleine Werte erreichen. Im Anschlufs an diese Arbeiten hat H. A. Wilson gezeigt, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit v gut durch die Gleichung dargestellt wird

$$v = K \frac{\theta_0 - \theta}{V},$$

wenn $\theta_0 - \theta$ die Unterkühlung, V die Viskosität der Flüssigkeit und K eine Konstante bedeutet.

Einflufs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Untersucht man den Einflufs der Temperatur auf die specifische Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. der Verseifung von Äthylacetat, so findet man, dafs derselbe sehr angenähert durch die auf Seite 90 für die Änderung des Gleichgewichts gegebene Formel dargestellt wird. Dies geht aus der nächsten Tabelle hervor, welche, wie die darauf folgende, unter t die Temperatur in Celsiusgraden angiebt, unter $\rho_{beob.}$ die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit und unter $\rho_{ber.}$ den nach der erwähnten Formel berechneten Wert derselben:

Verseifung des Äthylacetats.

t	$\rho_{beob.}$	$\rho_{ber.}$	t	$\rho_{beob.}$	$\rho_{ber.}$
3,6	1,42	1,48	23,6	6,01	5,78
7,2	1,92	(1,92)	28,4	8,03	7,81
12,7	2,87	2,82	34,0	10,92	(10,92)
19,3	4,57	4,33	37,7	13,41	13,59

Inversion des Rohrzuckers.

25	9,67	(9,67)	50	268	(268)
40	73,4	75,7	55	491	491
45	139	144			

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur ist also ganz aufserordentlich grofs. So wird die

Geschwindigkeit der Saponifikation durch eine Temperatursteigerung von 10° verdoppelt, entsprechend einer Zunahme von 7 Prozent pro Celsiusgrad. Für Rohrzucker ist die Erhöhung noch gröfser, indem bei einer Temperatursteigerung von 15° die Inversionsgeschwindigkeit im Verhältnis $1:8 = 1:2^3$ wächst; es reichen also 5 Grade hin, um die doppelte Geschwindigkeit zu erzielen, was einer Erhöhung von 15 Prozent pro Grad gleichkommt. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird diese Zunahme bei höheren Temperaturen etwas geringer, als bei tieferen, was auch gut mit der Formel im Einklang steht.

Eine solche exponentielle Zunahme mit der Temperatur von so grofsem Betrag wie die besprochene, kommt sonst kaum bei irgend einem anderen physikalischen Phänomen vor, als bei der Verdampfung. So enthält beispielsweise ein Kubikmeter gesättigten Wasserdampfes bei 0° doppelt so viel Wasser, nämlich 4,9 g, als bei —10°, wo der Gehalt 2,4 g beträgt. Dies veranlafste mich, folgende Hypothese aufzustellen. Der Rohrzucker besteht in der Lösung aus zwei Molekülarten, solchen, welche von der Säure angegriffen (invertiert) werden und solchen, auf welche eine solche Wirkung nicht stattfindet. Die Menge der ersteren ist verschwindend klein gegen diejenige der zweiten, und beide befinden sich im Gleichgewicht. Werden die Konzentrationen derselben mit c_1 bezw. c_2 bezeichnet, so erhält man:

$$\frac{c_1}{c_2} = K = Me^{\frac{\mu}{R}\left(\frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}\right)},$$

wo μ die Wärme bedeutet, welche absorbiert wird, wenn gewöhnlicher Rohrzucker in angreifbaren Rohrzucker übergeht. Da für R, ausgedrückt in Kalorien 2 zu setzen ist, findet man μ für Rohrzucker = 25640 cal. pro g-Molekül. Die entsprechende Zahl für Äthylacetat ist 11160 cal. pro g-Molekül. Hiernach sollte die Reaktionsgeschwindigkeit einfach proportional sein mit der Konzentration der angreifbaren Moleküle.

Diese Ansicht wird gestützt durch Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit ρ des Zinks in verdünnter (0,1 normaler) Salzsäure. Dieselbe ändert sich nämlich mit der Temperatur fast gar nicht, wie folgende Tabelle von Ericsson-Aurén zeigt:

Temp.	ρ	Temp.	ρ
9°	0,107	32°	0,105
16,5	0,122	40°	0,109
23	0,117	50°	0,110
28	0,116		

Die Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich hier innerhalb der Versuchsfehler von der Temperatur unabhängig. Dies läfst sich dadurch erklären, dafs in diesem Fall die gewöhnlichen Moleküle des Zinks angreifbar, oder „aktiv" sind, oder auch, dafs die Umwandlungswärme der inaktiven in aktive Moleküle gleich Null ist. Die erstere Annahme ist wahrscheinlicher.

Mit der erwähnten Hypothese steht im übrigen eine Untersuchung von Rothmund, über den Einflufs des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in guter Übereinstimmung.

Zu beachten ist, dafs bei höheren Konzentrationen der Säure die Temperatur einen grofsen Einflufs auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks ausübt, wie Versuche von Guldberg und Waage zeigen. Dies dürfte darauf beruhen, dafs bei diesen hohen Säuregehalten eine Schicht von konzentrierter Zinksalzlösung rund um das Metall entsteht, welche dasselbe vor weiterem Angriff schützt, wenn sie nicht durch Umrühren entfernt wird. Diese Umrührung wird durch die Gasentwicklung besorgt, und zwar geschieht dies um so vollständiger, je gröfser in der Lösung die Beweglichkeit ist, welche bekanntlich stark mit der Temperatur zunimmt. Das Gleiche gilt für einige ähnliche Auflösungsprozesse.

Reaktionsgeschwindigkeit und osmotischer Druck. Wir haben im Vorhergehenden angegeben, dafs bei der Inversion des Rohrzuckers die in einer Sekunde invertierte Zuckermenge mit dem Zuckergehalt der Lösung proportional ist. Dies geht aus der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach Wilhelmy berechneten Werten hervor. Indessen erwies sich diese Beziehung nur aus dem Grunde streng gültig, weil im Verlauf der Reaktion Invertzucker gebildet wird. Geht man von verschiedenen Anfangskonzentrationen des Rohrzuckers aus, so ist die Geschwindigkeitskonstante für eine 40prozentige Lö-

sung mehr als doppelt so grofs, als für eine 20prozentige, wie nachstehende Tabelle von Ostwald zeigt:

Inversion des Rohrzuckers mit 0,5 *n* HCl.

C	ρ	$\rho/C_{gef.}$	E	ρ/E
40%	11,68	29,2	3,41	3,43
20	4,54	22,9	1,37	3,32
10	2,07	20,6	0,612	3,38
4	0,768	19,1	0,228	3,37

Dieselbe enthält unter C die Anzahl Gramm in 100 cm^3, unter ρ die Reaktionsgeschwindigkeit, in der dritten Kolumne das Verhältnis dieser beiden Gröfsen, in der vierten die Gefrierpunktserniedrigung E einer Lösung von der angegebenen Konzentration, und in der fünften das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit ρ und Gefrierpunktserniedrigung. Letzterer Wert ist wie man sieht recht konstant, während der Quotient ρ/C in aufserordentlich hohem Grad von der Konzentration abhängt.

Dieses Ergebnis kann durch eine kinetische Betrachtung leicht verständlich gemacht werden. Der osmotische Druck ist bei konstanter Temperatur proportional mit der Anzahl Stöfsen, welche die Rohrzuckermoleküle gegen die Gefäfswand ausüben. (Dies ist unmittelbar ersichtlich, wenn dieselbe durch eine semipermeable Membran gebildet wird, welche für Rohrzucker undurchlässig ist). Andererseits besteht Proportionalität zwischen dieser Anzahl und der Anzahl Zusammenstöfsen der Rohrzuckermoleküle mit den wirksamen Molekülen der invertierenden Säure. Wie wir später sehen werden, sind es die Wasserstoffionen derselben, welche hier eigentlich in Betracht kommen. Da nun die Konzentration der letzteren bei den vorliegenden Versuchen konstant ist, so mufs die Anzahl der Zusammenstöfse zwischen den Rohrzucker- und Säuremolekülen proportional sein mit dem osmotischen Druck des Rohrzuckers. Nun ist zwar angenommen worden, dafs eine Reaktion nur stattfindet, wenn eine Säuremolekel eine angreifbare Rohrzuckermolekel trifft, und man darf deswegen nur mit dem osmotischen Druck der angreifbaren Molekeln rechnen. Indessen ist, nach

früheren Erörterungen (siehe S. 81), wenn der osmotische Druck der gewöhnlichen Rohrzuckermoleküle mit π_i derjenige der angreifbaren Molekeln mit π_a und eine Konstante mit K bezeichnet wird

$$K \pi_a = \pi_i$$

oder

$$(K + 1) \pi_a = \pi_i + \pi_a,$$

d. h. der osmotische Partialdruck π_a der angreifbaren Rohrzuckermoleküle steht in einem konstanten Verhältnis zum osmotischen Druck $\pi_i + \pi_a$ aller Rohrzuckermoleküle. Hieraus folgt, dafs die Anzahl der Zusammenstöfse pro Sekunde zwischen den wirksamen Molekülen der Säure und den angreifbaren Molekülen des Rohrzuckers dem osmotischen Druck dieses Körpers proportional ist. Des weiteren mufs die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge mit der Anzahl solcher Zusammenstöfse proportional sein, und folglich auch mit dem osmotischen Druck des Rohrzuckers, wie sich aus den Versuchen ergiebt.

Es scheint also allgemein bei Berechnungen von Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei Gleichgewichten, richtiger zu sein, mit dem osmotischen Druck als, wie gewöhnlich geschehen ist, mit der Konzentration zu rechnen. Das obige Beispiel zeigt, dafs erstere, theoretisch exaktere Berechnungsweise nahezu richtige Resultate liefert, während nach letzterer Abweichungen von 40% vorkommen. Für die meisten Reaktionen hat sich ergeben, dafs die Geschwindigkeit schneller zunimmt, als proportional mit der Konzentration. Das gleiche Verhalten zeigt der osmotische Druck; eine eingehendere Untersuchung dieses Zusammenhangs liegt jedoch noch nicht vor.

Neutralsalzwirkung. Wie oben (S. 96) erwähnt, ist die specifische Reaktionsgeschwindigkeit ρ/C einer 10prozentigen Rohrzuckerlösung, welche 10 Prozent Invertzucker enthält, ebenso grofs wie diejenige einer 20prozentigen Rohrzuckerlösung ohne Invertzucker. Für eine 20prozentige Rohrzuckerlösung ist aber ρ/C 1,11 (22,9 : 20,7)mal gröfser, als für eine 10prozentige, wenn kein Invertzucker anwesend ist. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit wird also durch die Gegenwart von 10 Prozent Invertzucker um nicht weniger als 11 Prozent erhöht. Man hat gefunden dafs ein Zusatz von 0,4 g-Molekülen Chlornatrium in der-

selben Weise die Inversionsgeschwindigkeit um 26 Prozent steigert. Ungefähr ebenso wirken andere Salze. Tammann hat auch gefunden, dafs eine Lösung, welche Rohrzucker und Kupfersulfat enthält, einen osmotischen Druck zeigt, der gröfser ist, als die Summe der osmotischen Drucke einer Rohrzuckerlösung ohne Kupfersulfat und einer Kupfersulfatlösung ohne Rohrzucker. Es ist also wahrscheinlich, dafs der osmotische Druck des Rohrzuckers durch die Anwesenheit fremder Stoffe in der Lösung erhöht wird.

Hieraus ergiebt sich die wahrscheinliche Erklärung der lange bekannten Eigentümlichkeit, dafs die specifische Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Körper vergröfsert wird, (sog. Neutralsalzwirkung, weil man zuerst die Salze in dieser Hinsicht studiert hat).

---

8. Kapitel.

Elektrolyte. Elektrolytische Dissociation.

Abweichung der Elektrolyte vom van't Hoff'schen Gesetz. Im Vorhergehenden sind in Kürze die allgemeinen Gesetze für in Lösung befindliche Körper behandelt worden. Wir haben gefunden, dafs dieselben dem van't Hoff'schen Gesetz im allgemeinen gehorchen, während die Salze, einschliefslich der starken Säuren und Basen in wässriger oder alkoholischer Lösung eine Ausnahme bilden. Diese Körper zeigen durchweg, bei Untersuchung der Dampfdruck- oder Gefrierpunktserniedrigung, wie der Siedepunktserhöhung, einen zu hohen osmotischen Druck. Im übrigen spielen gerade diese Elektrolyte eine aufserordentlich wichtige Rolle, sowohl in chemischer Hinsicht, indem dieselben der analytischen Chemie angehören, als in physikalischer Hinsicht, indem sie die Elektricität unter Zersetzung zu leiten vermögen.

Da nun die elektrischen Messungsmethoden in der Physik die schärfsten und genauesten sind, so war wohl zu erwarten, dafs ein eingehendes Studium dieser Körper in elektrischer Hinsicht Licht über ihre Natur und ihre Eigentümlichkeiten verbreiten würde. Der historische Gang war auch wirklich der, dafs die elektrischen Arbeiten auf einem anderen Wege zum gleichen Punkt führten, wie die osmotischen Untersuchungen van't Hoffs. Erst durch die Vereinigung der beiden Gebiete gelangte das Problem von der Natur der Lösungen zur vollen Klarheit.

Versuche von Faraday. Wir haben schon früher die Ansicht von Grotthus mitgeteilt, nach welcher zwischen zwei mit den Polen einer Batterie verbundenen Metallplatten in einer elektrolytischen (d. h. salzhaltigen) Lösung, die Moleküle

des Salzes eine Art Kette bilden (Grotthuss' Kette). Von den Elektroden, glaubte man, werden die entgegengesetzt geladenen Bestandteile der zunächst liegenden Salzmoleküle angezogen, z. B. in einer Chlorkaliumlösung vom positiven Pol das Chlor, vom negativen das Kalium.

Die elektrische, zersetzende Kraft sollte nur in der Nähe der Pole wirksam sein und mit zunehmendem Abstand von den Polen stark abnehmen, wie dies von allen denjenigen Kräften angenommen wurde, welche man als Fernwirkungen betrachtete.

Faraday, welcher ein Gegner der Auffassung einer Fernwirkung war, zeigte auf folgende einfache Weise, dafs die elektrische (elektromotorische) Kraft in einem stromdurchflossenen parallelepipedischen Trog an allen Stellen gleich ist. Mit den beiden Polen einer Batterie *B* sind durch zwei Drähte *C* und *D* zwei Pole, + und — verbunden, welche in den mit Salzlösung gefüllen Trog *T* eingesenkt sind. In diesen tauchen, während ein Strom in der Richtung vom + Pol zum — Pol geht, zwei Platinstreifen *P* und P_1, welche in konstanter Entfernung voneinander gehalten werden, und durch die Drähte *r* und *s* mit einem Galvanometer *G* verbunden sind. Letzteres zeigt einen von *P* durch *G* nach P_1 fliefsenden Strom an, welcher als eine Abzweigung vom Hauptstrom im Troge *T* betrachtet werden kann. Man findet nun, dafs das Galvanometer denselben Ausschlag zeigt, gleichgültig, an welcher Stelle zwischen den Polen sich *P* und P_1 befinden, wenn nur ihre Verbindungslinie mit der Längsrichtung des Troges zusammenfällt. Dies beweist, dafs die elektromotorische Kraft zwischen *P* und P_1, welche den Strom durch *G* verursacht, überall gleich, also unabhängig von der Nähe der Pole ist. Der Versuch gestaltet sich in theoretischer Hinsicht am einfachsten, wenn der Trog mit einer Zinksulfatlösung gefüllt ist und die Elektroden + und —, wie auch *P* und P_1 aus amalgamiertem Zink bestehen, da in diesem Fall keine erhebliche Polarisation, wie später ausgeführt wird, entstehen kann. Der elektrische Zustand im Trog kann graphisch auf folgende Weise dargestellt werden. Am Punkte + hat das elektrische

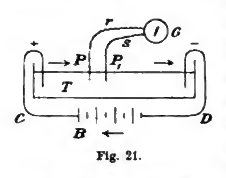


Fig. 21.

Potential einen gewissen Wert A, am Punkte — einen anderen, kleineren Wert B, deswegen fliefst der (positive) elektrische Strom von + nach —, von höherem zu niedrigerem Potential. Das Potential in einem Punkt P zwischen + und — wird gefunden, wenn man die Endpunkte von A und B durch eine gerade Linie verbindet, und in P auf der Strecke zwischen + und — eine Senkrechte errichtet, welche die erwähnte Verbindungslinie in R trifft. PR giebt das Potential im Punkte P an. Ebenso wird das Potential im Punkte P_1 durch P_1R_1 dargestellt, und die Differenz dV zwischen den Potentialen PR und P_1R_1 in P und P_1 ist offenbar überall gleich, wo auch P sich befinden mag, solange der Abstand PP_1 nicht geändert wird. Es ist nämlich $dV = PP_1 \operatorname{tg} \alpha$, wenn mit α die Neigung der Verbindungslinie zwischen A und B gegen die Abscissenachse bezeichnet wird. Diese Potentialdifferenz dV erzeugt im Galvanometer den Strom di; nach dem Ohm'schen Gesetz ist

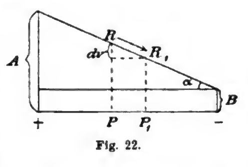


Fig. 22.

$$di = \frac{dV}{M},$$

wenn M den Widerstand in der Leitung PGP_1 bezeichnet. Da nun der Widerstand M sich nicht ändert, und dV überall gleich ist, so bleibt offenbar auch der Ausschlag des Galvanometers G unverändert, wenn P und P_1 verschoben werden.

Faraday zeigte ferner, dafs chemische Zersetzung auch ohne Metallpole stattfinden kann. Von einer Spitze A, welche mit dem negativen Pol einer Elektrisiermaschine H verbunden war, liefs er negative Elektricität gegen einen Papierstreifen P ausströmen, welcher mit Natriumsulfatlösung und schwach geröteter Lackmustinktur getränkt war und mit dem positiven Pol B der Elektrisiermaschine in Verbindung stand. Der Streifen zeigte nach einiger Zeit durch Blaufärbung unterhalb A, dafs sich Alkali gebildet hatte.

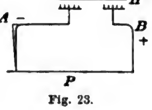


Fig. 23.

Ein ähnliches von Gubkin beschriebenes Experiment, wird in folgender Weise angestellt: Unter A wird eine Lösung von Kupfersulfat gestellt, in welche von unten her

ein mit *B* vereinigter Draht eingeführt ist. Wenn die negative Elektricität eine Zeit lang übergeströmt ist, bemerkt man, dafs sich auf der Oberfläche der Lösung unterhalb *A* eine dünne Kupferhaut gebildet hat.

Chemische Fällungen können, nach einem Versuch von Faraday, durch den elektrischen Strom in weiter Entfernung von den Polen verursacht werden. Über eine Magnesiumsulfatlösung war reines Wasser geschichtet. Ein elektrischer Strom der von einem positiven Pol am Boden der Sulfatlösung zum negativen Pol im oberen Ende der Wasserschicht flofs, bewirkte eine Fällung von Magnesiumhydrat an der Grenzschicht zwischen Wasser und Lösung. (Dieser Versuch ist später von F. Kohlrausch näher studiert und erklärt worden).

Zusammenhang der Ionen. Faraday war der Ansicht, dafs die Ionen im Molekül durch chemische Kräfte zusammengehalten werden, dafs aber aufserdem das positive Ion einer Molekel von den negativen Ionen der Nachbarmoleküle angezogen wird. Letztere könnten dann, wenn die elektrische Kraft hinzukommt, im Verein mit dieser die Attraktion innerhalb eines Moleküls überwinden.

Um so mehr war dieser Forscher durch das Ergebnis überrascht, dafs gerade die Körper, in welchen er die stärkste Bindung der Ionen annahm, wie z. B. *KCl*, *NaCl*, im allgemeinen die Salze, die Elektricität am besten leiten. Würden wirklich alle Moleküle in einer Grotthuss'schen Kette zusammenhalten, so dafs eine gewisse Kraft aufzuwenden wäre, um dieselbe zu sprengen, so wäre eine gewisse elektromotorische Kraft nötig, damit eine Elektrolyse zustande kommen kann. Scheinbar ist dies wirklich der Fall, indem oft an den Elektroden Polarisation auftritt.

Werden aber sogenannte unpolarisierbare Elektroden angewandt, welche aus dem gleichen Metall bestehen, wie die positiven Ionen des Salzes, so werden die Elektroden beim Durchgang der Elektricität nicht verändert, und man erhält einen Strom bei Anwendung der denkbar kleinsten elektromotorischen Kraft. Auch beim Arbeiten mit polarisierbaren Elektroden wird eine gewisse elektromotorische Kraft nur dazu gebraucht, um die Elektricität von der Elektrode zur Lösung oder in umgekehrter Richtung überzuführen; um einen Strom in der

Flüssigkeit zu erzielen, reicht auch in diesem Fall das kleinste Potentialgefälle aus. Diese Thatsache wurde von Buff nachgewiesen, und zwar mit so schwachen Strömen, dafs Monate notwendig waren, um ein Kubikcentimeter Knallgas zu entwickeln.

Demgemäfs ist auch die allerkleinste Kraft hinreichend, um die Moleküle der Elektrolyte in der Grotthuss'schen Kette zu spalten. Wie die Verhältnisse liegen würden, wenn die Moleküle der Elektrolyte ungespalten wären, sieht man an dem Verhalten der Gase. Um in diesen einen konstanten elektrischen Strom zu erhalten, ist nämlich ein gewisses Potentialgefälle pro Centimeter erforderlich, welches vom Druck des Gases abhängt.

Faradays Ansicht kann also nicht richtig sein. Die Radicale eines Salzmoleküls können nicht durch eine Kraft von endlicher Gröfse zusammenhängen. Dies sah zuerst Clausius ein (1857), welcher demzufolge annahm, dafs in einem Elektrolyten ein ständiger Austausch von Ionen zwischen den Molekülen stattfindet, oder dafs sogar, obwohl nur in seltenen Ausnahmefällen freie Ionen vorkommen können. Hiernach sollten die Elektrolyte teilweise, obwohl in chemisch nicht nachweisbarer Menge, in ihre Ionen gespalten, *„elektrolytisch dissociiert"* sein. Clausius' Gedankengang war folgender:

Nach der kinetischen Theorie besteht die Wärme eben darin, dafs sich die Moleküle in heftiger Bewegung befinden, so dafs im Mittel die lebendige Kraft für ein g-Molekül jeder Molekülart die gleiche ist. Diese Bewegung ist so stark, dafs bei 20° ein Molekül Sauerstoff die Geschwindigkeit 425 m/sec. erreicht, Wasserstoff 1700 m/sec., Wasserdampf 566 m/sec.

Vorübergehend sei erwähnt, dafs eine konsequente Verfolgung der kinetischen Theorie zu der Ansicht führt, dafs die Geschwindigkeit der gelösten Moleküle ebenso grofs ist, wie die der gasförmigen, da, wie anzunehmen ist, der osmotische Druck, welcher ebenso grofs ist wie der Gasdruck bei der gleichen Temperatur, durch die Stöfse der gelösten Moleküle auf die semipermeable Membran erzeugt wird. Für Sauerstoff beträgt also auch in wässriger Lösung bei 20° die Geschwindigkeit 425 m/sec.

Die gelösten Moleküle stofsen mit den Molekülen des Lö-

sungsmittels zusammen, und tauschen mit diesen ihre Bewegungsmengen aus, bis die Mittelwerte der lebendigen Kräfte pro g-Molekül für beide gleich geworden sind. Auch die Moleküle des Lösungsmittels müssen in flüssiger und in Gasform denselben Mittelwert der Geschwindigkeit besitzen, also die Moleküle H_2O in beiden Fällen 566 m/sec. und den Molekülen der festen Körper sollte eine ebenso grofse Geschwindigkeit zukommen. Diese mittlere Geschwindigkeit wächst proportional mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

Indessen besitzen nicht alle Moleküle einer Gattung die gleiche Geschwindigkeit, z. B. nicht alle Wassermoleküle 566 m/sec., sondern diese Zahl stellt nur den Mittelwert dar, in dessen Nähe die meisten Geschwindigkeiten liegen. (Maxwell). Es kommen alle Geschwindigkeiten vor von 0 bis zu beliebig hohen Werten. Je weiter man sich aber vom Mittelwert entfernt, desto geringer ist die Anzahl derjenigen Moleküle, welche die betreffende Geschwindigkeit besitzen, wie folgendes Diagramm zeigt. Unter allen Wassermolekeln giebt es also einige, wenn auch äufserst wenige, welche z. B. eine 3mal so grofse Geschwindigkeit besitzen, als der Mittelwert angiebt, welche also der mittleren Geschwindigkeit einer 9mal höheren Temperatur, als der gegebenen (20 + 273°), also von 2364 Grad entsprechen. Bei dieser Temperatur ist das Wasser partiell in Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle gespalten, d. h. die Wassermoleküle halten eine so starke Bewegung nicht aus, ohne zum Teil zu zerfallen. Es mufs somit ein, wenn auch sehr kleiner Bruchteil des Wassers auch bei gewöhnlicher Temperatur in H_2 und O_2 gespalten (dissociiert) sein. Man hat berechnet, wie grofs dieser Bruchteil ist — Helmholtz war der erste, welcher diese Berechnung ausführte — und fand, dafs von $3 . 10^{13}$ Wassermolekülen zwei in $2 H_2$ und O_2 zerfallen sind.

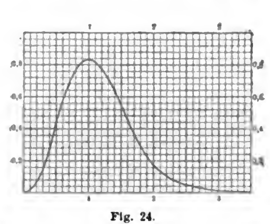


Fig. 24.

Maxwells Kurve über die wahrscheinliche Verteilung der Geschwindigkeit um den Mittelwert.

In derselben Weise kann man zeigen, dafs alle möglichen Kombinationen von Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. *O*, *H*, *OH*,

O_2H im Wasser auftreten müssen. In einer Lösung von Chlorkalium kommen demgemäfs auch die freien Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overline{Cl}$ dieses Salzes vor, obwohl, wie Clausius hervorhob, wahrscheinlich in so geringer Menge, dafs sie mit chemischen Hilfsmitteln nicht nachgewiesen werden können. Trotzdem sollten dieselben hinreichen, um das elektrische Leitvermögen zu erhalten. Indem aber Clausius zugab, dafs die Anzahl der freien Ionen so aufserordentlich klein ist, hat seine Beweisführung stark an Bedeutung verloren, wenn man bedenkt, dafs das auf gleiche Weise bewiesen werden kann, dafs z. B. die Verbindung O_2H im Wasser vorkommt, wenn auch in äufserst geringer Quantität. Denn, obwohl die Richtigkeit des Beweises nicht bezweifelt werden kann, so mufs man doch zugeben, dafs dieser Körper, praktisch genommen, nicht existiert. Wenn unter 10^{100} Wassermolekülen sich ein Molekül O_2H findet, so ist dies praktisch bedeutungslos. Ebensowenig war Clausius imstande durch seinen Beweis zu zeigen, dafs die seiner Auffassung nach so aufserordentlich geringe Menge der Ionen einer Salzlösung hinreicht, um den Elektricitätstransport zu vermitteln.

Ladungsstrom. Leitet man Elektricität durch einen Trog, welcher eine elektrolytische Lösung enthält, so erhält im ersten unendlich kurzen Augenblick die Oberfläche der Flüssigkeit eine kleine Ladung. Nachdem aber dies eingetreten ist, findet keine weitere Anhäufung von Elektricität in der Lösung, oder an ihrer Oberfläche, statt. Denkt man sich also durch die Flüssigkeit zwei Querschnitte Y und Y_1 gelegt (Fig. 25), so mufs in dem dazwischen befindlichen Teil der Flüssigkeit ebensoviel Elektricität durch Y eintreten, als durch Y_1 austreten. Man kann so beweisen, dafs in einer beliebigen geschlossenen Leitung durch jeden Querschnitt gleich viel Elektricität passiert, nachdem der sog. Ladungsstrom aufgehört hat.

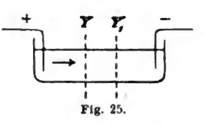


Fig. 25.

Die Gesetze von Faraday. Die eben erwähnten Verhältnisse kannte bereits Davy. Von denselben ging Faraday aus, um zu untersuchen, wie sich ein und dieselbe Elektricitätsmenge verhielt, wenn sie mehrere Wasserzersetzungsapparate durchlief, welche insofern voneinander abwichen, als ihre Pole ungleich

grofs, entzwei geteilt oder aus verschiedenem Material, wie Platin, Zink oder Kupfer hergestellt waren. Diese Wasserzersetzungsapparate wurden in dieselbe Strombahn nacheinander geschaltet, wodurch in einfacher Weise erreicht wurde, dafs alle von der gleichen Elektricitätsmenge durchströmt wurden. Durch diese Versuche fand Faraday, dafs, wie auch die Wasserzersetzungszelle eingerichtet war, stets die gleiche Menge Knallgas entwickelt wurde. Weiter wurde beobachtet, dafs ein und derselbe Strom, welcher einmal den Apparat doppelt so lange durchströmt hat, wie ein anderes Mal, auch im ersten Fall doppelt so viel Knallgas entwickelte, als in letzterem. Mit anderen Worten, eine gegebene Elektricitätsmenge entspricht einer ganz bestimmten Menge Knallgas. Man mifst gewöhnlich die Elektricitätsmengen in Coulomb durch die Wirkung, welche sie auf eine Magnetnadel ausüben. Genaue Bestimmungen von Kohlrausch und Lord Rayleigh haben ergeben, dafs einem Gramm entwickelten Knallgases 10720 Coulomb entsprechen. Aus dieser und anderen Bestimmungen (an Silbernitrat etc.) berechnet man für die Ladung eines g-Äquivalentes 96500 Coulomb.

Faraday sandte hierauf denselben Strom durch mehrere solcher hintereinander geschalteten „Voltameter“, welche so eingerichtet waren, dafs in dem einen Wasserstoff entwickelt wurde, während sich in einem anderen Silber, in einem dritten Kupfer ausschied u. s. w. Es zeigte sich da, dafs die gleiche Elektricitätsmenge chemisch äquivalente Mengen verschiedener Körper zersetzt.

Diese wichtige Beziehung wird als (zweites) Faraday'sches Gesetz bezeichnet.

Faraday's erstes Gesetz, dafs die Elektricitätsmengen proportional sind mit der Menge der zersetzten Stoffe, war schon von Berzelius ausgesprochen, aber nicht streng bewiesen worden (Vergl. S. 7 und 18).

Die einfachste Vorstellung die man sich hieraus bilden kann ist die, dafs das Grammäquivalent eines jeden Ions mit 96500 Coulomb geladen ist, so dafs alle Äquivalente gleiche Ladungen besitzen. Strömt die Elektricität durch eine Flüssigkeit, so wird sie durch die Ionen transportiert, die positive Elektricität von den positiven Ionen, die negative Elektricität von den negativen

Ionen. Die Ionen sind mit dieser Elektricitätsmenge fest verbunden und können dieselbe nur an den Elektroden abgeben, womit sie aber gleichzeitig aufhören, Ionen zu sein. Dafs äquivalente Mengen verschiedener Stoffe mit gleich grofsen Mengen Elektricität geladen sind, ist leicht zu verstehen. Angenommen, wir mischen die Lösungen von zwei Elektrolyten, z. B. von Chlorcalcium, $Ca\,Cl_2$, und Natriumnitrat $Na\,NO_3$, so setzen sich diese Salze teilweise in Chlornatrium $Na\,Cl$ und Calciumnitrat $Ca\,(NO_3)_2$ um. Wenn nun ein Atom Ca (= 2 Äquivalenten) nicht mit gleich viel Elektricität geladen wäre, wie zwei Radikale NO_3, oder die damit verbundenen 2 Atome Na, sondern etwa mehr positive Elektricität enthielte, so wären die Moleküle $Ca(NO_3)_2$ positiv geladen und die Moleküle $NaCl$ ebenso stark negativ, da die Lösungen, von denen ausgegangen wurde, elektrisch neutral waren. Nun kann man durch Eindampfen oder durch chemische Mittel eine Molekülart, z. B. die Chlornatriummoleküle aus der Lösung ausfällen, oder die verschiedenen Körper durch Diffusion voneinander trennen. Nach dieser Scheidung sollte die Lösung stark elektrisch geladen sein. Da von einer Ladung aber nicht das geringste zu merken ist, so müssen wir für äquivalente Stoffmengen notwendig gleiche Ladungen annehmen.

Zusammensetzung der Ionen. Berzelius fand, dafs bei der Elektrolyse einer Lösung von Na_2SO_4, oder, wie er schrieb, $Na_2O\,SO_3$ am negativen Pol die Basis $NaOH$, am positiven Pol die Säure H_2SO_4, auftritt. Er betrachtete deswegen Na_2O und SO_3 als die Ionen, welche mit Wasser $2\,NaOH$ und H_2SO_4 bilden. Andere Forscher waren der Ansicht, die Zerlegung des Salzes Na_2SO_4 geschehe ebenso wie die des Kupfersulfates $CuSO_4$, nämlich in das Metall, Na, welches sich mit H_2O unter Bildung von $NaOH$ und H umsetzt (vergl. S. 3) und in das Sauerstoffradikal, SO_4, welches O und H_2SO_4 liefert. Um diese Auffassung zu beweisen, füllte Daniell zwei Voltameter A und B (Fig. 26), das eine, A, mit einer Lösung von H_2SO_4, das andere mit einer solchen von Na_2SO_4 und leitete einen Strom durch die beiden. Es entwickelte sich in beiden Sauerstoff und Wasserstoff, und es ergab sich, dafs die Mengen der entsprechenden Gase in beiden Apparaten gleich waren, also $O = O_1$ und $H = H_1$.

Aufserdem fand sich im Na_2SO_4-Voltameter am negativen Pol eine äquivalente Menge $NaOH$, am positiven Pol eine entsprechende Menge H_2SO_4. War nun die Ansicht von Berzelius richtig, dafs Na_2O und SO_3 als Ionen auftreten, so sollte dieselbe Elektricitätsmenge im Voltameter *B* doppelt so viele Valenzen gelöst haben (sowohl die des Wassers, als die des Natriumsulfats) als im Voltameter *A* (nur die Valenzen des Wassers). Dies streitet gegen das Faraday'sche Gesetz, oder aber es mufs dasselbe in hohem Grad modifiziert werden, und eine besondere Formulierung für die Salze der wasserzersetzenden Metalle erhalten. Ist, wie bei der Elektrolyse von Schmelzen dieser Salze, kein Wasser anwesend, so erhält man die Metalle und nicht deren Oxyde. Bei den späteren Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch über die Wanderung der Ionen und das Leitvermögen der Elektrolyte, erwies sich die Auffassung von Daniell als die allein haltbare.

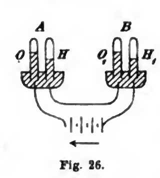


Fig. 26.

Zahlreiche Diskussionen haben zu dem einfachen Resultat geführt, dafs in den Elektrolyten der Wasserstoff, die Metalle oder die Radikale, welche ein Metall zu ersetzen vermögen, wie Ammonium NH_4, Methylammonium CH_3NH_3, Phenylammonium $C_6H_5NH_3$, Uranyl UO_2 u. a. die positiven Ionen bilden, der Rest die negativen Ionen, wie Hydroxyl OH (in Hydroxyden) SO_4 in Sulfaten, NO_3 in Nitraten, Cl in Chloriden u. s. w.

Man hat lange Zeit geglaubt, dafs in elektrolytisch leitenden Körpern neben dem Elektricitätstransport, welcher von den Ionen des Elektrolyten besorgt wird, noch ein anderer vorkommt, eine sog. ***metallische Leitung,*** welche nicht mit Zersetzung von Materie verknüpft sein sollte. Indessen haben genaue Untersuchungen übereinstimmend gezeigt, dafs stets so viel Salz zerlegt wird, als das Faraday'sche Gesetz fordert. Zuweilen wurden geringere Mengen von entwickeltem Wasser- und Sauerstoff, als die theoretischen gefunden; dies beruhte darauf, dafs diese Gase in der Flüssigkeit etwas löslich sind und Gelegenheit hatten, zu den entgegengesetzten Polen zu diffundieren, wo dieselben (durch die Kontaktwirkung des Platins) sich teilweise wieder zu Wasser vereinigten.

Faraday bezeichnete mit Ion jedes Produkt, das an einem der Pole gebildet wird, gleichviel ob dies primär oder sekundär geschieht. Er zählte deswegen nicht blofs Chlor und Kalium zu den Ionen, sondern auch Salzsäure, Kalilauge und Sauerstoff, dagegen nicht die Verbindung OH, da dieselbe nie in freiem Zustand erhalten wird.

Nunmehr versteht man aus den oben angegebenen Gründen unter Ionen diejenigen Teile eines Elektrolyten, welche, elektrisch geladen, durch die Flüssigkeit gegen die Pole wandern, sei es, dafs sie sekundär an den Elektroden verändert werden oder nicht.

Anwendung des Ohm'schen Gesetzes auf Salzlösungen. Wir betrachten wieder einen parallelepipedischen Trog (Fig. 27) mit zwei Polplatten, der positiven A und der negativen B. Diese Elektroden seien unpolarisierbar, also z. B. amalgamierte Zinkplatten in Zinksulfatlösung. Die Elektricität wird dann von den Ionen $\overset{++}{Zn}$ und $\overset{--}{SO_4}$ transportiert, von welchen die ersteren, die Kationen, zum negativen Pol B, die letzteren, die Anionen, zum positiven Pol A gehen.

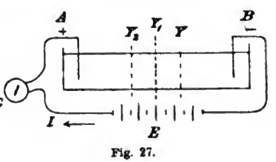


Fig. 27.

Ändern wir jetzt die Anzahl der Elemente in der mit den Elektroden verbundenen Batterie E, so wird die in einem Galvanometer G gemessene Stromstärke I geändert, gemäfs dem Ohm'schen Gesetz

$$I = \frac{E}{R},$$

wenn mit E die Potentialdifferenz zwischen Anode und Katode, und mit R der elektrische Widerstand der Lösung im parallelepipedischen Trog bezeichnet wird. Nach den allgemeinen Gesetzen für die elektrischen Kräfte bewegen sich die positiv geladenen $\overset{++}{Zn}$-Ionen von Stellen höheren zu Stellen niedrigeren Potentials, und die negativ geladenen $\overset{--}{SO_4}$-Ionen in entgegengesetzter Richtung.

Die treibende Kraft ist nach der Potentiallehre für einen mit der Einheit der Elektricitätsmenge geladenen Körper das

Potentialgefälle pro Längeneinheit $\frac{E}{l}$, wenn l den gegenseitigen Abstand der Elektroden bedeutet. Für ein Ion, das mit der Elektricitätsmenge e geladen ist, beträgt die treibende Kraft das e-fache, hat also den Wert $Ee:l$. (Vergl. S. 6). Wir nehmen zunächst an, die SO_4-Ionen ständen still, und die Zn-Ionen besorgen somit den Elektricitätstransport allein. Wird jetzt E im Verhältnis 1 : 2 geändert, so ändert sich I, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt Y transportierte Elektricitätsmenge, in gleicher Weise. Die durch einen Querschnitt Y des Elektrolyten strömende Elektricitätsmenge ist ihrerseits an die Zinkionen gebunden, welche dieselbe in der Richtung AB befördern. Wenn also im Strome A alle die Zinkionen, welche sich zur Zeit 0 zwischen Y und Y_1 befinden, nach einer Sekunde, d. h. zur Zeit 1 gerade durch den Querschnitt Y gewandert sind, so müssen im Strom B doppelt so viele Zinkionen nach einer Sekunde den Schnitt Y gerade passiert haben, d. h. alle Zinkionen, welche sich zur Zeit 0 zwischen den Querschnitten Y_2 und Y befinden, wenn der Abstand $Y_2 Y = 2 Y_1 Y$ ist. Mit anderen Worten, im ersten Fall sind die Zinkionen, welche zur Zeit 0 bei Y_2 lagen, während einer Sekunde von Y_2 nach Y_1, im zweiten Fall von Y_2 nach Y gelangt. Die Geschwindigkeit der Zinkionen wird somit verdoppelt, wenn das Potentialgefälle pro Längeneinheit E/l, also die treibende Kraft verdoppelt wird.

Nun wandern nicht nur die Ionen Zn, sondern auch die Ionen SO_4 unter der Einwirkung des Potentialgefälles E/l, aber in entgegengesetzter Richtung, nämlich von B nach A. Die Versuche von Hittorf, welche weiter unten ausführlicher besprochen werden, zeigen, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit der SO_4-Ionen in einem ganz bestimmten, von der Stromstärke I unabhängigen Verhältnis zu der Geschwindigkeit der Zn-Ionen stehen. Hieraus folgt, dafs die Geschwindigkeit der Schwefelsäureionen genau wie die der Zinkionen proportional ist mit der Gröfse der treibenden Kraft E/l. Diese Proportionalität zwischen Geschwindigkeit der Ionen und der treibenden Kraft folgt allgemein aus der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für elektrolytische Lösungen.

Ein solches Gesetz, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Partikel unter dem Einflufs einer bestimmten Kraft

bewegt, mit dieser Kraft proportional ist, gilt für alle Flüssigkeits- oder Gasteilchen, welche sich zwischen anderen Flüssigkeits- oder Gasteilchen bewegen, indem sie ständig mit diesen zusammenstofsen. Aus den Prinzipien der kinetischen Gastheorie kann dieses Gesetz hergeleitet werden, wie in der Lehre von der inneren Reibung bewiesen wird.

Wir haben also die Ionen als Teilchen einer Flüssigkeit aufzufassen, welche unter der Einwirkung von äufseren Kräften, wie elektrischen oder osmotischen eine Geschwindigkeit erhalten, welche proportional mit der wirkenden Kraft ist. Dieselben werden, wie die Teilchen einer Flüssigkeit im allgemeinen, mit steigender Temperatur leichter beweglich; die Partikelchen der Gase sind dagegen bei hoher Temperatur schwerer in Bewegung zu setzen. Wegen der durchgehenden Ähnlichkeit zwischen dem Widerstand, den die Ionen im Lösungsmittel finden, und der Reibung von Flüssigkeitsteilchen, bezeichnet man erstere Erscheinung zuweilen als *galvanische Reibung.* Dieselbe ist natürlich für die verschiedenen Ionen verschieden und nimmt, wie erwähnt, mit steigender Temperatur ab.

Grundmafse für Widerstand und elektromotorische Kraft. Wir haben im Ohm'schen Gesetz zwei Gröfsen von grofser Wichtigkeit, nämlich den Widerstand und die elektromotorische Kraft oder Potentialdifferenz. Dieselben werden in Einheiten gemessen, welche durch die magnetischen Wirkungen des elektrischen Stromes bestimmt werden. Da indessen diese Messungen schwer auszuführen sind, so hat man (provisorisch) die Werte für die Einheiten des Widerstands und der Potentialdifferenz in leicht reproducierbaren Grundmafsen festgelegt. Als Normalwiderstand hat man den Widerstand angenommen, welchen eine Säule reinen Quecksilbers von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei 0° und 760 mm Barometerdruck zeigt. Diese Wahl ist getroffen worden, da es verhältnismäfsig leicht ist, Quecksilber rein zu erhalten. Der so bestimmte Etalon heifst Siemens-Einheit. Das Verhältnis zwischen einem Ohm (dem legalen Ohm) und einer Siemens-Einheit (S. E.) wurde auf dem Pariser Kongrefs 1881 zu 1,06 bestimmt. Später hat man zufolge genauerer Messungen nach einer 1891 zwischen Deputierten von Deutschland, England und den Vereinigten Staaten getroffenen Übereinkunft: 1 Ohm = 1,0630 S. E. festgestellt.

Dieses neue Ohm wird *internationales Ohm* genannt. (Vergl. S. 4).

Der Wert eines Volts ist so bestimmt, dafs dasselbe als Potentialdifferenz an die beiden Enden eines Widerstandes von 1 Ohm gelegt, eine Stromstärke von 1 Ampere erzeugt. Nach dem Ohm'schen Gesetz ist nämlich: 1 Volt = 1 Ohm × 1 Ampere. Das Volt hat also im Laufe der Jahre dieselben Änderungen erfahren, wie das Ohm. Das Ampere hat in der letzten Zeit keine Änderung erfahren. (Vergl. S. 4).

Als Vergleichsmafs für die Potentialdifferenz wendet man die elektromotorische Kraft eines „konstanten" galvanischen Elementes an. Um ein Element mit konstanter, d. h. von der Zeit unabhängiger elektromotorischer Kraft zu erhalten, mufs die Polarisation der Pole vermieden werden, dieselben müssen „unpolarisierbar" und aus demjenigen Metall gebildet sein, welches sich in der umgebenden Salzlösung als Kation befindet. Das erste dieser Elemente ist von Daniell konstruiert und besteht aus einem Kupferpol in Kupfersulfatlösung und einer durch eine Thonzelle davon getrennten Zinksulfatlösung (bezw. verdünnten Schwefelsäure, die bald etwas Sulfat bildet), welche den Zinkpol enthält. Die elektromotorische Kraft dieser Kombination wechselt zwischen 1,1 und 1,18 Volt, je nach der Konzentration der Salzlösungen. Besser geeignet als „Normalelement" und als solches allgemein angenommen ist das Clarkelement. Dasselbe hat folgende Zusammensetzung: In den einen Schenkel, *A*, eines Gefäfses *AB* von etwa nebenstehender Form (Fig. 28) wird eine Mischung von 90% *Hg* und 10% *Zn* eingefüllt, welche sich in elektromotorischer Hinsicht wie reines Zink verhält. Man läfst dieses Amalgam, das bei höherer Temperatur flüssig ist, um den Platindraht p erstarren.

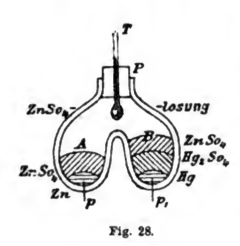


Fig. 28.

In den Schenkel *B* giefst man um den Platindraht p_1 reines Quecksilber. Über dasselbe wird eine wohl verriebene Paste aus Krystallen $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$, festem Merkurosulfat, Quecksilber und einer konzentrierten Zinksulfatlösung 1 cm hoch geschichtet

und diese Mischung, wie auch das Zinkamalgam in *A* mit einer wenigstens 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen bedeckt. Hierauf wird das Element mit einer gesättigten Lösung von Zinksulfat bis zu dem mit Thermometer versehenen Propfen soweit angefüllt, dafs der Wärmeausdehnung der Lösung eben noch Rechnung getragen ist. Die elektromotorische Kraft ist für die Temperatur von 15° zu 1,438 Volt festgestellt worden. Dieselbe nimmt zwischen 10° und 25° für eine Temperaturerhöhung von 1° C um 0,0012 Volt ab. Wegen dieses verhältnismäfsig hohen Temperaturkoefficienten ist in neuerer Zeit auch das sog. Westonelement (vergl. Kap. 15) als Etalon in Anwendung gekommen, dessen Brauchbarkeit als Normalelement bei geeigneter Zusammensetzung (12—13prozentiges Cadmiumamalgam) durch die neuesten Untersuchungen sicher gestellt zu sein scheint.

---

9. Kapitel.

Leitvermögen der Elektrolyte.

Horsfords Methode der Widerstandsmessung. Befinden sich in einem parallelepipedischen Trog eine Salzlösung und zwei unpolarisierbare Elektroden, welche dessen Querschnitt ausfüllen, also beispielsweise amalgamierte Zinkplatten in einer Zinksulfatlösung, so kann man den Widerstand der Lösung nach Horsford auf folgende einfache Weise bestimmen.

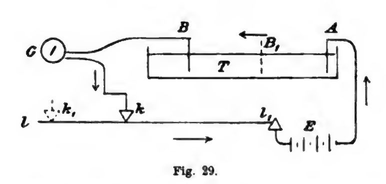


Fig. 29.

Der elektrische Strom wird von einer Batterie E zur Anode A geleitet, geht von dieser durch die Zinksulfatlösung zur Kathode B, von hier zu einem längs des Metalldrahtes ll_1 verschiebbaren Kontakt k und kehrt durch ll_1 zu E zurück.

Zwischen B und k befindet sich in einer Nebenleitung ein Galvanometer G, dessen Ausschläge, welche proportional der Stromstärke sind, beobachtet werden.

Wird nun B nach B_1 gebracht, so wird der Widerstand im Trog verringert und demzufolge nimmt der Ausschlag des Galvanometers zu. Verschiebt man jetzt k solange, bis der Ausschlag des Galvanometers seinen früheren Wert annimmt, etwa nach k_1, so ist der Gesamtwiderstand im Stromkreis offenbar derselbe wie anfangs, d. h. der Widerstand der Flüssigkeitssäule BB_1, welche aus der Leitung verschwunden ist, hat die gleiche

Gröfse wie der Widerstand des Drahtstückes zwischen k und k_1, das in den Stromkreis eingeschaltet wurde. Der Widerstand des Drahtes ll_1 sei vorher mit einer Wheatstone'schen Brücke bestimmt worden.

Indem man in dieser Weise Flüssigkeitssäulen von verschiedener Länge untersucht, findet man, dafs deren Widerstand der Länge proportional ist. Ändert man die Flüssigkeitsmenge in T, so ändert sich damit der Querschnitt der Flüssigkeitssäule und es erweist sich ihr Widerstand umgekehrt proportional mit ihrem Querschnitt.

Es gelten also für den Widerstand elektrolytischer Lösungen dieselben Gesetze wie für denjenigen der Metalle. Dagegen nimmt der Widerstand der Salzlösungen im Gegensatz zu dem der Metalle mit steigender Temperatur ab, und zwar für jeden Grad Temperaturzunahme bei 18° um etwa 2,4%. Wird die Konzentration der Zinksulfatlösung variiert, so ändert sich auch der Widerstand, so dafs er nicht ganz den doppelten Wert annimmt, wenn die Konzentration nur die Hälfte beträgt.

Änderung des Leitvermögens mit der Verdünnung. Angenommen, die Zinksulfatlösung im Troge T (Fig. 30) sei so verdünnt, dafs die Anzahl der Zinksulfatmoleküle gegen die Anzahl der Wassermoleküle vernachlässigt werden kann. Diese Lösung erfülle den Trog bis zum Niveau mm_1. Der *Leitungswiderstand* oder dessen reciproker Wert, *das Leitvermögen* dieser Lösung beruht sowohl auf der Anzahl der vorhandenen Zink- und Sulfat-Ionen als auf deren specifischen Fähigkeit Elektricität unter einem gewissen Potentialgefälle zu transportieren.

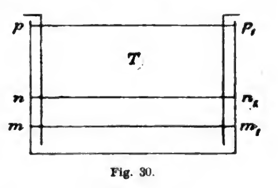


Fig. 30.

Diese Fähigkeit der Ionen beruht nur auf der galvanischen Reibung, welche dieselben gegen die umgebende Flüssigkeit erfahren. Da nun dieselbe aus Wasser besteht, — die Anzahl der Zinksulfatmoleküle ist der Annahme gemäfs gering, kann sich also nicht bemerkbar machen — so mufs diese Fähigkeit, ihre „Beweglichkeit“ unverändert bleiben, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird. Es soll nun Wasser zugegossen werden, bis das Niveau nn_1

erreicht ist. Würde nun die Anzahl der Zinkionen und damit auch der Sulfationen durch die Verdünnung nicht verändert, so bliebe auch das Leitvermögen bei derselben konstant, da ja dann sowohl die Anzahl als die Beweglichkeit der Ionen die gleiche geblieben wäre.

Indessen ist dies nicht der Fall. Geht man z. B. von einer 0,01 norm. Zinksulfatlösung aus, welche 1,61 g $ZnSO_4$ im Liter enthält, so wird der Widerstand bei der Verdünnung auf das doppelte Volumen um 11,7% vermindert, bezw. das Leitvermögen um 13,2% (1,132 = 1 : 0,883) vermehrt. Wäre die Lösung noch mehr verdünnt worden, etwa auf das vierfache des ursprünglichen Volumens, so dafs ihr Niveau durch pp_1 dargestellt wird, so hätte die Erhöhung des Leitvermögens nicht weniger als 26,3% betragen. Zur Deutung dieser Erscheinung mufs man annehmen, dafs die Anzahl der Zink- und Sulfationen durch die Verdünnung um 13,2% bezw. 26,3% vermehrt worden ist. ***Man kommt also zu der Schlufsfolgerung, dafs die Menge der Ionen, also der Grad der elektrolytischen Dissociation mit steigender Verdünnung zunimmt.***

Specifisches und molekulares Leitvermögen. Man hat für das reichhaltige Zahlenmaterial auf diesem Gebiet einige wichtige Einheiten eingeführt und sie folgendermafsen definiert:

Specifischer elektrischer Widerstand eines Leiters ist derjenige Widerstand, welchen eine Säule von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt ausübt. Für gewöhnlich drückt man diesen Widerstand in S. E. aus, und der specifische Widerstand des Querschnittes bei 0° C ist dann gleich 1. Will man den specifischen Widerstand in Ohm ausdrücken, so braucht man die vorhin genannte Ziffer nur mit 1,063 zu dividieren. In neuerer Zeit verwendet man zur Bestimmung des specifischen Widerstandes eine Säule von der Länge 1 cm und 1 cm² Querschnitt und es wird in Ohm gerechnet. Der specifische Widerstand in dieser Einheit ist 100 . 100 : 1,063 = 10630mal geringer als nach der zuerst erwähnten Einheit ausgedrückt. Der specifische Widerstand ändert sich mit der Konzentration, der Temperatur und dem Druck. Das specifische elektrische Leitvermögen ist der reciproke Wert des spec. elektrischen Widerstandes. In den neuen Einheiten ist es 10630mal gröfser als in den früher benutzten. Dividiert man diesen Ausdruck mit der Konzen-

tration der Lösung, so erhält man das molekulare Leitvermögen. Als Konzentrationseinheit nimmt man dabei häufig nicht Mol. pro Liter, sondern Mol. pro ccm. Das so ausgedrückte molekulare Leitvermögen ist $1{,}063 \cdot 10^7$mal gröfser als in den älteren Einheiten (S. E., Säule von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt, Mol. pro Liter) ausgedrückten. Die neuen Einheiten sind unten benutzt.

Wenn der Dissociationsgrad der Lösung sich mit der Verdünnung nicht ändern würde, d. h. ein von der Verdünnung unabhängiger Prozentsatz der Moleküle in Ionen gespalten wäre, so wäre auch das molekulare Leitvermögen, d. h. das specifische Leitvermögen pro g-Molekül konstant. Die Änderungen dieser Gröfse geben also — für nicht allzu hohe Konzentrationen — ein Mafs für die Zunahme der Dissociation mit der Verdünnung*).

Das specifische elektrische Leitvermögen wird mit $\varkappa$ bezeichnet. Da dieses sich mit der Verdünnung ändert (also mit dem Volumen v ausgedrückt in Litern, in welchem sich ein g-Molekül befindet), so pflegt man $\varkappa$ mit einem Index zu versehen, welcher dieses Volumen angiebt und läfst $\varkappa_v$ das specifische Leitvermögen bei der Verdünnung v bedeuten. Für das Äquivalentleitvermögen ist der Buchstabe Λ eingeführt, der ebenfalls mit dem Index v versehen wird. Zwischen $\varkappa$, Λ und η (Molekülzahl pro cm³) besteht nach obigen Definitionen die Beziehung

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}.$$

Auch Λ_v ändert sich mit der Verdünnung und erreicht bei unendlicher Verdünnung einen Grenzwert Λ_∞, das *Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung.*

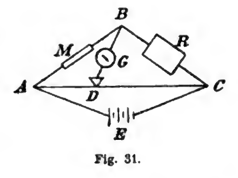


Fig. 31.

Die Wheatstone'sche Brücke. Zur Bestimmung des specifischen Leitvermögens eines Metalles bedient man sich gewöhnlich eines Apparats, welcher durch nebenste-

*) Bei höheren Konzentrationsgraden, wo die Anzahl der gelösten Moleküle nicht gegen die des Lösungsmittels verschwindet (siehe vorige Seite) ist dieses Mafs nicht ganz streng. Praktisch genommen kann man diese Beziehung für $^1/_{10}$ normale und schwächere Lösungen gelten lassen.

hendes Schema veranschaulicht wird (Fig. 31). In der Wheatstone'schen Brücke wird der zu untersuchende Metalldraht *M* in den Zweig *AB* geschaltet, während sich zwischen *B* und *C* ein Rheostat von bekanntem Widerstand befindet. Die beiden anderen Zweige *AD* und *DC* werden von einem Metalldraht, gewöhnlich aus Platin, *AC* gebildet, an welchem ein Schleifkontakt *D* verschoben werden kann. Zwischen *D* und *B* ist ein Galvanometer eingeschaltet. Werden nun *A* und *C* mit den Polen einer Stromquelle verbunden, so verteilt sich der Strom zwischen den Teilen der Brücke nach dem Kirchhoff'schen Gesetz. Giebt das Galvanometer beim Anlegen des Kontakts *D* an *AC* keinen Ausschlag, so verhält sich der gesuchte Widerstand zwischen *AB* zum Widerstand zwischen *BC*, wie die Widerstände *AD* zu *DC*. Der gesuchte Widerstand *M* ergiebt sich also, da *R*, *AD* und *DC* bekannt sind zu

$$M = \frac{R \times AD}{DC}.$$

Diese Methode kann indessen nicht ohne weiteres zur Bestimmung der Widerstände eines Elektrolyten angewandt werden, da stets ein Strom in der gleichen Richtung durch ihn fliefsen und Polarisation an den Elektroden verursachen würde. Diese Störung hat man auf zwei verschiedene Weisen vermieden, nämlich mittels unpolarisierbarer Elektroden (Fuchs und Bouty) und mittels Wechselströmen (F. Kohlrausch).

Bestimmung des Widerstandes von Elektrolyten. Fuchs und Bouty verfahren folgendermafsen: In zwei mit Zinksulfatlösung gefüllte Gefäfse K und K_1 (Fig. 32) tauchen zwei unpolarisierbare Zinkelektroden *A* und *B*. Die Gefäfse K und K_1 stehen durch eine enge Röhre *M* in Verbindung, welche die zu untersuchende Lösung vom Widerstand R_1 enthält. Die Enden der Röhre werden gewöhnlich durch ein Stück Pergamentpapier oder tierische Membran verschlossen, damit sich ihr Inhalt nicht mit demjenigen von K und K_1 vermischt.

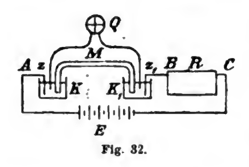


Fig. 32.

In diese Gefäfse tauchen aufserdem zwei Sond-Elektroden aus amalgamiertem Zink z und z_1, welche mit dem Quadrant-

elektrometer Q verbunden werden können. An die Elektrode B schliefst sich ein bekannter Widerstand (Rheostat) an, welcher über C mit dem einen Pol einer Batterie E verbunden ist, deren anderer Pol mit A zusammenhängt. Die Punkte B und C können, abwechselnd mit z und z_1, mit dem Elektrometer verbunden werden. Dasselbe giebt im ersteren Fall durch seinen Ausschlag die Potentialdifferenz V zwischen B und C, im letzteren die Potentialdifferenz V_1 zwischen z und z_1 an. Wenn I die Stromstärke ist, so haben folgende Beziehungen statt:

$$V = IR, \qquad V_1 = IR_1,$$

also verhält sich

$$R_1 : R = V_1 : V,$$

woraus R_1 berechnet werden kann.

Um hieraus den specifischen Widerstand zu ermitteln, wird M zunächst mit einer Flüssigkeit von bereits bekanntem specifischen Widerstand untersucht, was bessere Resultate liefert als die Berechnung aus R_1 und den schwer bestimmbaren Dimensionen der Röhre. Offenbar verhalten sich in der gleichen Röhre die Widerstände R_1 für verschiedene Flüssigkeiten, wie deren specifische Widerstände.

An Stelle eines Quadrantelektrometers kann man natürlich ein anderes Elektrometer anwenden, z. B. ein Kapillarelektrometer, falls die Versuchsbedingungen für dasselbe günstig sind.

Die Methode von Kohlrausch schliefst sich näher an die früher beschriebene Methode der Widerstandsbestimmung der Metalle an. Leitet man durch eine zwischen den Elektroden A und B befindliche Flüssigkeitssäule (Fig. 31) einen Strom dauernd in der Richtung AB, so entsteht Polarisation, wodurch der Strom geschwächt wird. Wechselt man die Richtung des Stromes, d. h. läfst man ihm nun von B nach A gehen, nachdem die Polarisation durch den Strom AB sich ausgebildet hat, so wirkt diese Polarisation verstärkend auf den neuen Strom, der also jetzt stärker wird als ohne Mitwirkung der Polarisation. Der neue Strom schwächt aber jetzt die ursprüngliche Polarisation, welche ja auf geringen Ausscheidungen an den Elektroden beruht, und wenn er lange genug dauert, so entsteht nun eine der vorigen entgegengesetzte Polarisation. Indem man teils die Elektricitätsmengen, welche die Flüssigkeit passieren, im Verhältnis zur Oberfläche der Elektroden klein macht, wodurch

die nach dem Faraday'schen Gesetz pro Quadratcentimeter ausgefällten Mengen und damit die Polarisation unbedeutend werden, teils indem man Wechselströme von unter sich gleicher Elektricitätsmenge anwendet, sodafs die Polarisation den Hauptstrom ebenso oft verstärkt als schwächt, kann man, wie Kohlrausch gezeigt hat, den Widerstand der Elektrolyte nach demselben Prinzip wie denjenigen der Metalle messen. Die Stromquelle E (Fig. 31) besteht in diesem Fall aus einem kleinen Induktorium, welches von einem galvanischen Element gespeist wird und das Galvanometer G, welches für Wechselströme unempfindlich ist, wird durch ein Telephon ersetzt. Wenn das Geräusch in demselben durch Verschiebung des Schleifkontaktes D ein Minimum geworden ist, so gilt für die Widerstände wieder die Beziehung

$$AB : BC = AD : DC.$$

Die Lösungen werden zur Ausführung der Messung in „Widerstandsgefäfse" gebracht, welchen man je nach der zu erwartenden Leitfähigkeit verschiedene Formen giebt (Fig. 33 a—d). Von den Lösungen wird so viel eingegossen, dafs die Elektroden vollkommen in dieselben eintauchen. Die Elektroden bestehen aus Platin und werden elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen, wodurch ihre Oberfläche aufserordentlich grofs*) und die auf der Oberflächeneinheit ausgefällte Menge von Ionen, d. h. die Polarisation, entsprechend klein wird.

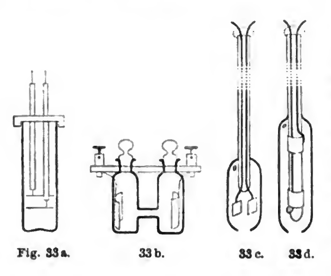


Fig. 33a. 33b. 33c. 33d.

Die *Kapazität* eines Widerstandsgefäfses wird ermittelt, indem man den Widerstand ρ_1 mifst, welchen eine Lösung von bekanntem specifischen Widerstand $\left(m_1 = \frac{1}{\lambda_1}\right)$ in demselben

*) Kohlrausch fand die Oberfläche einer mit Platinschwarz überzogenen Elektrode mehrere tausendmal gröfser als die einer entsprechenden blanken Elektrode. Die Platinierung geschieht mit einer etwa 3prozentigen Lösung von Platinchlorid, der man nach Lummer und Kurlbaum etwa $^1/_{40}$% Bleiacetat zusetzt.

ausübt. Für eine zu untersuchende Lösung, welche den Widerstand ρ ergiebt, ist der specifische Widerstand und die Leitfähigkeit durch die Beziehung gegeben

$$\rho : \rho_1 = m : m_1 = \lambda_1 : \lambda.$$

Experimentelle Resultate. Bei so ausgeführten Untersuchungen findet man, dafs reines Wasser nur sehr unbedeutendes Leitvermögen besitzt. Werden demselben steigende Mengen eines Elektrolyten zugesetzt, so nimmt das Leitvermögen mehr und mehr zu, erreicht schliefslich, wenn auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse eine genügend hohe Konzentration möglich ist, ein Maximum, nimmt bei noch höheren Konzentrationen wieder ab und besitzt für den reinen Elektrolyten, z. B. Salzsäure oder Essigsäure, die gleiche Gröfsenordnung wie für reines Wasser. Das direkt beobachtete Leitvermögen setzt sich aus zwei Teilen zusammen, nämlich aus demjenigen des zur Lösung angewandten Wassers, und dem durch den Elektrolyten verursachten Leitvermögens. Ersteres beruht gewöhnlich auf Verunreinigungen durch Salze, Ammoniak oder Kohlensäure und nur in geringem Grad auf dem wirklichen Leitvermögen des reinen Wassers, und bietet somit wenig Interesse. Man korrigiert wegen desselben, indem man es von den gemessenen Leitvermögen der Lösungen abzieht, wodurch man die von den Elektrolyten bedingten Leitvermögen erhält, welche im Folgenden angeführt werden.

Als Beispiele seien das specifische Leitvermögen $\varkappa$ für Natriumchlorid angeführt, sowie die Äquivalentleitvermögen Λ von $NaCl$, KCl, $NaNO_3$, CH_3COOK, $^1/_2 K_2SO_4$, $^1/_2 MgSO_4$, HCl, $^1/_2 H_2SO_4$, CH_3COOH und NH_3 (s. die Tabelle auf nächster Seite).

Alle Ziffern gelten für die Temperatur von 18°.

Betrachtet man zunächst bei Natriumchlorid die Werte für $\varkappa$, so findet man, dafs dieselben zunächst (für grofse Verdünnungen) recht angenähert proportional mit den Konzentrationen wachsen, d. h. nahezu umgekehrt proportional mit v sind. Bei Essigsäure und Ammoniak, wie bei allen schwachen Säuren und Basen, wächst $\varkappa$ mit steigender Konzentration bedeutend langsamer. Bei höherer Konzentration wird für alle Elektrolyte die Zunahme von $\varkappa$ bedeutend geringer als proportional der Konzentration; beim Kaliumchlorid ist die Abweichung am geringsten. In einigen Fällen tritt das Maximum des Leitvermögens im oben

$m =$ 1000 η	v	$NaCl$ $\varkappa$	$NaCl$ Λ	KCl	$NaNO_3$	CH_3COOK	$\frac{1}{2} K_2SO_4$	$\frac{1}{2} MgSO_4$	HCl	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	CH_3COOH	NH_3
0	∞		108,99	130,10	105,33	—	135,0					
0,0001	10000	0,000010810	108,10	129,07	104,55	100,0	133,5	110,4			107	(66)
0,0002	5000	0,000021564	107,82	128,77	104,19	99,6	132,7	108,7			80	53
0,0005	2000	0,000053590	107,18	128,11	103,53	98,9	130,8	104,8		(368)	57	38,0
0,001	1000	0,00010649	106,49	127,34	102,85	98,3	129,0	100,2	(377)	361	41	28,0
0,002	500	0,0002111	105,55	126,31	101,89	97,5	126,3	94,4	376	351	30,2	20,6
0,005	200	0,0005189	103,78	124,41	100,06	95,7	121,9	84,7	373	330	20,0	13,2
0,01	100	0,0010195	101,95	122,43	98,16	94,0	117,4	76,6	370	308	14,3	9,6
0,02	50	0,0019924	99,62	119,96	95,66	91,5	111,8	68,1	367	206	10,4	7,1
0,05	20	0,0047855	95,71	115,75	91,43	87,7	102,5	57,0	360	253	6,48	4,6
0.1	10	0,009202	92,02	112,03	87,24	83,8	95,9	50,1	351	225	4,60	3,3
0,2	5	0,017546	87,73	107,96	82,28	79,2	88,9	44,0	342	214	3,24	2,30
0,5	2	0,04047	80,94	102,41	74,05	71,6	78,7	35,4	327	205	2,01	1,35
1	1	0,07435	74,35	98,27	65,86	63,4	71,8	28,9	301	198	1,32	0,89
2	0,5	0,1296	64,8	92,6	54,5	51,4	—	21,4	254	183	0,80	0,532
5	0,2	0,2135	42,7			29,6	—	8,8	152	135	0,285	0,202
10	0,1					3	—		64,4	70	0,049	0,054

angegebenen Gebiet ein; so z. B. bei Schwefelsäure, Essigsäure, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure und bei Magnesiumsulfat. Da in der Nähe dieser Maxima das Leitvermögen von der Konzentration fast unabhängig ist, so ist es leicht, mit diesen Elektrolyten eine Lösung von bestimmtem Leitvermögen herzustellen, um die Widerstandskapacität eines Gefäfses zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird gewöhnlich Schwefelsäure oder Magnesiumsulfat angewandt.

Die bestleitende Schwefelsäurelösung enthält 30 Gewichtsprozente H_2SO_4, und hat das specifische Gewicht 1,223. Es ist $\varkappa_{max, 18} = 0{,}7398$ und wird durch einen Fehler des specifischen Gewichts von 0,005 um etwa 0,0004 kleiner. Gefäfse von kleinerer Kapazität werden mit verdünnten Chlorkaliumlösungen geaicht.

Für $^1/_{10}$ normal KCl ist $\varkappa_{18} = 0{,}011203$; für $^1/_{50}$ normal KCl ist $\varkappa_{18} = 0{,}0023992$.

Die Regelmäfsigkeiten bei grofser Verdünnung sind indessen bei weitem auffallender, wenn man die molekularen Leitvermögen betrachtet. Wir haben schon im Vorhergehenden gesehen, dafs ein Anwachsen dieses Wertes mit steigender Verdünnung bedeutet, dafs bei Zusatz von Wasser immer mehr Elektricität transportierende Ionen auf Kosten der nicht dissociierten Moleküle gebildet werden. Als typisch können in dieser Hinsicht Ammoniak und Essigsäure betrachtet werden. Mit zunehmender Verdünnung nimmt Λ_v gröfsere und gröfsere Werte an, und es ist schwer zu finden, dafs Λ_v eine bestimmte Grenze Λ_∞ erreicht, welche man indessen auf Umwegen berechnen kann.

Dies läfst die Clausius'sche Hypothese voraussehen. Wenn nämlich der in Ionen gespaltene Teil des Elektrolyten nur einen geringen Bruchteil der Anzahl der gesamten Moleküle ausmacht, so mufs die Menge der Ionen und damit Λ_v bei der Verdünnung von 10 auf 100 ungefähr ebenso zunehmen, wie bei der Verdünnung von 100 auf 1000 u. s. w., was auch für die beiden erwähnten Repräsentanten schwacher Basen und Säuren eintrifft.

Ganz anders verhalten sich die übrigen vier Körper, welche als Typen für relativ gute Leiter angesehen werden können. Bei höheren Konzentrationen derselben ist die Zunahme von Λ_v

für die Verdünnung auf das doppelte Volumen ziemlich grofs; so ist z. B. für *KCl* die Differenz $\Lambda_{10} - \Lambda_5 = 4{,}07$; für *HCl* ist $\Lambda_{10} - \Lambda_5 = 9$. Bei gröfseren Verdünnungen sinkt diese Zunahme mehr und mehr, wie folgende Zahlen zeigen:

Substanz	$\Lambda_{20} - \Lambda_{10}$	$\Lambda_{100} - \Lambda_{50}$	$\Lambda_{200} - \Lambda_{100}$	$\Lambda_{1000} - \Lambda_{500}$	$\Lambda_{2000} - \Lambda_{1000}$	$\Lambda_{10000} - \Lambda_{5000}$
KCl	3,72	2,47	1,98	1,03	0,77	0,30
HCl	9	3	3	1		

Die Zunahme von Λ nähert sich offenbar, wenn stets die Konzentration im selben Verhältnis geändert wird, mit steigender Verdünnung dem Wert Null, d. h. Λ_v konvergiert mit steigendem Volumen v gegen einen Grenzwert Λ_∞. Die gleichen Beziehungen ergeben sich, wenn auch etwas weniger ausgeprägt für die Leitfähigkeiten der Schwefelsäure- und Magnesiumsulfatlösungen.

Dafs der Zerfall in Ionen eine gewisse Grenze erreicht, kann nicht wohl einen anderen Grund haben, als dafs schliefslich alle Moleküle gespalten sind; mit anderen Worten, die Dissociation ist vollständig, wenn der ***Dissociationsgrad,*** d. h. der Anteil der Moleküle, welcher in Ionen gespalten ist, den Wert 1 erreicht.

Man kann daraus den Schlufs ziehen, dafs die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, also wenn v über alle Grenzen wächst, einen Wert besitzt, welcher nicht sehr weit von demjenigen für die höchste gemessene Verdünnung entfernt liegt; derselbe kann durch graphische Extrapolation bestimmt werden und wird mit Λ_∞ bezeichnet. Rechnerisch kann die Extrapolation, z. B. für *KCl*, mit Hilfe der folgenden Differenzen ausgeführt werden:

$$\Lambda_{100} - \Lambda_{10} = 10{,}4,$$
$$\Lambda_{1000} - \Lambda_{100} = 4{,}91,$$
$$\Lambda_{10000} - \Lambda_{1000} = 1{,}73.$$

Diese Differenzen nehmen angenähert in geometrischer Reihe ab.

In der gleichen Weise kann man für alle stark dissociierten Elektrolyte der Wert von Λ_∞ bestimmen.

Diese Werte der verschiedenen Elektrolyte werden nach unten angegebenen, aus Kohlrauschs Gesetz hergeleiteten Prinzipien, etwas miteinander ausgeglichen. In der vorhergehenden Tabelle sind dieselben für einige Salze unter Λ_∞ aufgeführt.

Berechnung des Dissociationsgrades in elektrolytischen Lösungen. Nach dem eben Gesagten kann es nicht schwer sein, den Dissociationsgrad eines Elektrolyten wie Chlorkalium für jede beliebige Verdünnung v zu berechnen. Wenn alle Moleküle leiten würden, so wäre für jedes einzelne Salz Λ_v von der Verdünnung unabhängig und betrüge z. B. für KCl 130,11.

Da nun alle K-Ionen unter sich und alle Cl-Ionen unter sich die Elektricität gleich schnell transportieren, so müssen, wenn Λ_v einen anderen Wert besitzt, nur $\Lambda_v : \Lambda_\infty$ Ionen den Elektricitätstransport ausführen, d. h. der Dissociationsgrad α wird

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

Auf diese Weise lassen sich die Dissociationsgrade für alle Salze einwertiger Säuren oder Basen, sowie für die stärksten Säuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Chlorsäure u. s. w.) und Basen (Kali, Natron, Kalk, Strontian, Baryt, Ammoniumbasen u. a.) bestimmen. Der Wert Λ_∞ bildet (für eine gegebene Temperatur) das Mafs der Beweglichkeit eines Ionenpaares $(K + Cl)$.

Überführungszahl. Es ist von Interesse kennen zu lernen, wie viel jedes der beiden Ionen eines „binären" Elektrolyten zur Leitfähigkeit beiträgt. Angenommen, es ströme durch eine Chlorkaliumlösung zwischen den Platinelektroden A und B (Fig. 33) eine gewisse Menge Elektricität und zwar soviel, als einem g-Äquivalent (in diesem Fall gleich einem g-Molekül) entspricht, somit 96500 Coulomb. Diese Elektricitätsmenge ist teils von K-Ionen transportiert worden, welche positive Elektricität in der Richtung AB geführt haben, teils von Cl-Ionen, mit welchen negative Elektricität in der entgegengesetzten Richtung BA bewegt worden ist. Wären nun die Cl-Ionen stille gestanden, hätten sie also nicht zum Elektricitäts-

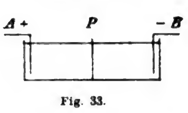


Fig. 33.

transport beigetragen, so wäre durch jeden durch die Flüssigkeitssäule gelegten Querschnitt P ein Grammäquivalent (= 39,15 Gramm) Kalium in der Richtung AB gewandert. Wären dagegen die K-Ionen stille gestanden und die Elektricitätsleitung wäre von den Cl-Ionen besorgt worden, so wäre durch jeden Querschnitt P ein Grammäquivalent (= 35,45 Gramm) Cl in der Richtung BA gegangen. Nun tragen im allgemeinen beide Ionen zur Leitung bei. Angenommen, die K-Ionen den Bruchteil u der Elektricität, und die Cl-Ionen somit den Bruchteil $(1 - u)$. Man bezeichnet diese Bruchteile u und $(1 - u)$ als die *Überführungs-* oder *Wanderungszahlen* der Kalium- bezw. Chlorionen in der betreffenden Chlorkaliumlösung. Es müssen dann durch P in der Richtung AB u Grammäquivalente ($39{,}15\, u$ Gramm) Kalium und in der Richtung BA $(1 - u)$ Grammäquivalente Cl ($= 35{,}45 - 35{,}45 \times u$ Gramm) wandern. Um also u und damit $1 - u$ experimentell festzustellen, braucht man nur nach dem Durchgang des Stromes die Flüssigkeit bei P in zwei Teile zu teilen, z. B. durch eine den Trog dicht absperrende Glasplatte und dann durch chemische Analyse festzustellen, wie viel die Kaliummenge im Teil BP und die Chlormenge im Teil AP zugenommen hat. Da die Zusammensetzung, welche die Lösung vor Beginn des Versuches hatte, bekannt ist, so genügt eigentlich nach dem Stromdurchgang die Analyse des einen Teils (AP oder BP). Bei diesen Versuchen treten an den Elektroden bedeutende Konzentrationsveränderungen auf, aufserdem oft Gasentwicklung oder Bildung langer Krystalle (Dendriten), welche leicht abfallen und dadurch die Flüssigkeit umrühren. Man hat die dadurch entstehenden Störungen durch sehr verschiedene Versuchsanordnungen zu vermeiden gesucht. Recht gut scheint sich nebenstehendes Modell bewährt zu haben, das von Hopfgartner nach einem der Hittorf'schen Apparate hergestellt ist (Fig. 34).

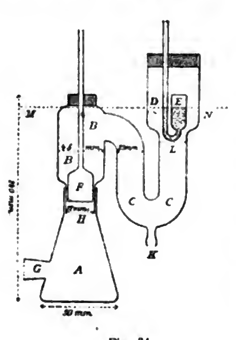


Fig. 34.

A ist ein dünnwandiges, mit einem Tubulus, *G*, versehenes Fläschchen, in dessen Hals der Aufsatz *B* eingeschliffen ist, der seinerseits das U-förmige, bei *D* erweiterte Rohr *C* trägt. Der Inhalt des Aufsatzes *B* kann nach Bedarf durch Herabsenken des Stöpsels *F* von *A* abgesperrt werden. Der Ansatz *K* ist gewöhnlich durch ein Schlauchstück mit Quetschhahn verschlossen. Die Anode wird mittels eines durchbohrten Kautschukstöpsels bei *G* eingeführt, als Kathode dient Quecksilber, das sich im Gefäfse *E* befindet.

Es war Hittorf, welcher zuerst die Überführung der Ionen untersuchte und konstatierte, dafs die Anionen und Kationen mit ungleicher Geschwindigkeit wandern. Für das Chlorion einer sehr verdünnten Chlorkaliumlösung wird jetzt $u = 0{,}503$ angenommen, woraus sich für das Kaliumion 0,497 ergiebt.

Das Gesetz von Kohlrausch. Da nun offenbar Λ_∞ für Chlorkalium, also für *K* und *Cl* die Summe der Fähigkeiten der beiden Ionen darstellt, Elektricität zu transportieren und da $\Lambda_{KCl\infty} = 130{,}11$, so kommt auf das Chlor der Anteil $0{,}503 \times 130{,}11 = 65{,}44$, und auf das Kalium $0{,}497 \times 130{,}11 = 64{,}67$. Diese beiden Ziffern gelten für 18°; sie werden als die *Beweglichkeiten* des Chlor- bezw. Kalium-Ions bezeichnet. Auf diese Weise hat man aus den Bestimmungen der Leitfähigkeiten der Salze Λ_∞ und den Überführungszahlen auch die Beweglichkeiten der übrigen Ionen berechnen können. Die Beweglichkeit eines Ions, z. B. des Chlors, kann offenbar aus den entsprechenden Daten eines jeden Chlorids ermittelt werden, und alle diese Bestimmungen müssen zum gleichen Resultat führen. Besser ist es vielleicht, aus den berechneten Mittelwerten der Ionenbeweglichkeiten die Überführungszahlen zu berechnen und zu untersuchen, wie diese Werte mit der Erfahrung übereinstimmen. Auf diese Weise ist Kohlrausch vorgegangen, welcher zuerst die Überführungszahlen mit dem Leitvermögen in Beziehung setzte.

Kohlrausch stellte auch den Satz auf, dafs das molekulare Leitvermögen eines Elektrolyten (in unendlicher Verdünnung) als die Summe zweier Zahlen berechnet werden kann, von welchen die eine für das Kation gilt und unabhängig von der Natur des Anions ist, die andere dem Anion zugehört, mit welchem Kation dies auch vorkomme, und es wird dieses Gesetz

nach seinem Entdecker genannt. Indessen gelang es Kohlrausch nur zu beweisen, dafs dieses Gesetz innerhalb gewisser Gruppen von gleichartig zusammengesetzten Elektrolyten gilt, z. B. für solche, deren beide Ionen einwertig sind (96500 Coulomb per Grammion fortführen). So schien ein Chlor-Ion, wenn es mit einem Kalium-Ion vorkommt, eine ganz andere Beweglichkeit bei äufserster Verdünnung zu besitzen, als wenn es aus einem Baryumsalz stammt, dessen Kation zweiwertig, d. h. mit 2 × 96500 Coulomb per Grammion geladen ist. Für noch gröfser wurde der Unterschied der Beweglichkeit des Ions SO_4 gehalten, wenn es mit einem einwertigen oder mit einem zweiwertigen Kation vorkam. Dafs die Verhältnisse so kompliziert seien, war von vorn herein nicht wahrscheinlich; die Vermutung, dafs einfache Verhältnisse vorliegen, hat sich später auch vollkommen bestätigt, so dafs das Gesetz nach Durchführung der elektrolytischen Dissociationstheorie die oben gegebene allgemeine Form erhielt. Annähernd gilt diese Beziehung — doch nur innerhalb jeder einzelnen Gruppe von Elektrolyten — auch für das molekulare Leitvermögen derselben bei ***irgend einer gegebenen Verdünnung v,*** worauf Kohlrausch ebenfalls hingewiesen hat.

Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten. Wie erwähnt, hat Hittorf selbst seine Anschauungen über die Wanderung der Ionen in seinen bekannten Experimentalarbeiten bestätigt. Seine Angaben beziehen sich zum grofsen Teil auf ein Konzentrationsgebiet, in welchem die Überführungszahlen noch mit der Verdünnung variieren. Die hier folgenden Daten, welche wohl als die genauesten anzusehen sind, entstammen den umfassenden Untersuchungen, welche in neuester Zeit Jahn und seine Schüler unternommen haben und beziehen sich auf sehr verdünnte Lösungen von 18° C. Die Tabelle giebt für jedes Salz unter u_K beob. die beobachtete Überführungszahl des Kations an, daneben den Beobachter, und ferner unter u_K ber. Werte, die durch Ausgleich aus Kohlrauschs Resultaten für Λ_∞ und den Hittorf'schen Zahlen berechnet worden sind:

Salz	u_K beob.	Beobachter	u_K ber.
$Na\,Cl$	0,396	Bogdan	0,399
$K\,Cl$	0,497	„	0,497
$K\,Br$	0,496	„	
$Ag\,NO_3$	0,464	Metelka	0,478
	0,472	Mittelwert versch. Beob.	
$Cu\,SO_4$	0,375	Metelka	0,412
$Ba\,Cl_2$	0,447	„	0,465
$Cd\,Cl_2$	0,433	„	0,40
$Cd\,J_2$	0,442	„	0,40

Den Einflufs der Temperatur zeigen folgende Resultate von Bein, welche teilweise für konzentrierte Lösungen gelten:

Salz	Temp.	u_K	Temp.	u_K
$Na\,Cl$	20°	0,392	95°	0,449
$Ag\,NO_3$	10°	0,470	90°	0,490
$Cu\,SO_4$	15°	0,362	75°	0,378
$Cd\,Cl_2$	20°	0,430	96°	0,430
$Cd\,J_2$	20°	0,360	75°	0,40

Man hat gefunden, dafs sich die Überführungszahlen bei höherer Temperatur dem Wert 0,5 nähern. Dies bedeutet, dafs sich die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur mehr und mehr ausgleicht. Diese Regel gilt für alle Kombinationen eines positiven und eines negativen Ions. Vergleicht man nun die Salze verschiedener positiver Ionen mit einem und demselben negativen Ion, so müssen sich also die Leitfähigkeiten dieser Salze (falls die Dissociationsgrade konstant bleiben) mit steigender Temperatur einander nähern. Hieraus folgt auch, dafs die prozentische Zunahme des Leitvermögens mit der Temperatur um so gröfser ist, je schlechter der Elektrolyt leitet. Diese Regel gilt eigentlich nur für die Werte Λ_∞, bestätigt sich aber auch für mäfsige Verdünnungen.

Wir geben nun für die wichtigsten Ionen die elektrolytischen Beweglichkeiten l_∞ für äufserste Verdünnung. Zuerst sind die positiven, dann die negativen Ionen angeführt. Was die Temperaturkoefficienten betrifft, so betragen dieselben für

K, *Cl*, *Br*, *J*, NH_4, NO_3, *Ag* und $^1/_2 SO_4$ etwa 2,2 Prozent des Wertes bei 18°. Die Ionen des Natriums und der organischen Säuren steigen mit etwa 2,7%, *Li* mit 2,9%, *OH* mit 1,8% und *H* mit nur 1,5% pro Grad.

Die Zunahme für die zweiwertigen Ionen *Ca*, *Sr*, *Zn*, *Mg*, und *Cu* erreicht etwa 2,6%, für *Ba* 2,5%. Aus diesen Zahlen können die Temperaturkoefficienten der Leitfähigkeiten der meisten Elektrolyte — in verdünnten Lösungen — berechnet werden.

Kationen	l_∞	Anionen	l_∞
Wasserstoff *H*	314	Hydroxyl *OH*	172
Kalium *K*	64,67	Chlor *Cl*	65,44
Natrium *Na*	43,55	Brom *Br*	66,4
Lithium *Li*	33,44	Jod *J*	66,2
Ammonium NH_4	63,6	Salpetersäure NO_3	61,78
Silber *Ag*	55,0	Chlorsäure ClO_3	55,5
Baryum $^1/_2$ *Ba*	56,6	Jodsäure JO_3	33,87
Strontium $^1/_2$ *Sr*	53,3	Essigsäure *Ac*	33
Calcium $^1/_2$ *Ca*	52,3	Schwefelsäure SO_4	69
Magnesium $^1/_2$ *Mg*	48,3		
Zink $^1/_2$ *Zn*	46,7		
Kupfer $^1/_2$ *Cu*	48,7		

Abnorme Überführungszahlen. Offenbar sollen die Überführungszahlen zwischen 0 und 1 liegen, sonst müssen die positiven Ionen gegen den Strom, oder die negativen Ionen mit dem Strom gehen, was undenkbar ist. Indessen fand Hittorf die Überführungszahl des Jods in einer 4,8 prozentigen Lösung von Cadmiumjodid in Alkohol zu 2,1, in einer 3prozentigen Lösung zu 1,3. Bei sehr grofser Verdünnung würde der Wert wahrscheinlich unter 1 sinken, d. h. seine Abnormität verlieren.

Diese eigentümliche Erscheinung erklärte Hittorf folgendermafsen: Angenommen, das Cadmiumjodid bildet komplexe Moleküle, etwa nach der Formel $Cd_3 J_6$, mit den Ionen $\overline{Cd_2}\,\overline{J_6}$ und $\overset{++}{Cd}$. Stellen wir uns ferner der Einfachheit wegen vor, das Kation $\overset{++}{Cd}$ steht still und nur das Anion $\overline{Cd_2}\,\overline{J_6}$ bewegt sich dem (positiven) Strom entgegen. Dann mufs für jede Elektri-

citätsmenge von 2×96500 Coulomb ein Grammion $\overline{Cd_2}\,\overline{J_6}$ ($986\,g = 224\,g\,Cd + 761\,g\,J$) den Querschnitt der Lösung passieren. An Stelle von 2 Äquivalenten Jod, welche zum gleichen Elektricitätstransport hinreichen würden, wenn das Jod allein wanderte, mufs nun eine dreimal so grofse Menge durch den Querschnitt gehen. Während also im ersteren Fall die Überführungszahl des Jods 1 wäre, würde sie in letzterem Fall 3 betragen. Bewegt sich nun auch das Kation $\overset{++}{Cd}$ mit einer gewissen Geschwindigkeit, so wird die Überführungszahl kleiner als 3. Indessen sieht man, dafs man bei Annahme von genügend grofsen Molekularkomplexen jede beliebige Überführungszahl erklären kann. Ist im erwähnten Beispiel die Überführungszahl des Jods 3, so ergiebt sich für diejenige des Cadmiums — 2, da die Summe der beiden gleich 1 sein soll.

Da das Cadmiumjodid in konzentrierter Lösung mehr vom normalen Verhalten abweicht, als in verdünnter, so ist anzunehmen, dafs sich in der konzentrierteren Lösung mehr komplexe Moleküle befinden, als in der verdünnteren, was ja auch zu erwarten ist.

Hittorf und Lenz haben festgestellt, dafs in wässrigen $Cd\,J_2$-Lösungen, welche stärker als normal sind, die Überführungszahl des Jods den Wert 1 überschreitet — für 3 normale Lösung beträgt sie 1,3 —, während sie in 0,03 normaler Lösung nicht mehr als 0,61 beträgt.

Aus analogen Gründen findet man bei den meisten Elektrolyten eine gröfsere oder geringere Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration, wie z. B. folgende von Goldhaber für $Cd\,Br_2$ bei 18° aufgestellte Tabelle zeigt, in welcher unter V das Volumen steht, in welchem ein Grammmolekül des Salzes gelöst ist:

V	u_K	V	u_K
1,99	0,218	16,01	0,430
3,98	0.355	23,99	0,433
7,80	0,399	48,02	0,431
11,99	0,423	79.75	0,431

Bei höheren Verdünnungen wird u und v konstant.

Ferner besitzt in einer 0,1 normalen Kupfersulfatlösung SO_4 die Überführungszahl 0,64, in einer 2norm. Lösung den Wert 0,73. In Übereinstimmung damit deuten Gefrierpunktsbestimmungen auf eine starke Bildung von Molekularkomplexen hin. Eine vergleichende Untersuchung dieser Verhältnisse wäre von grofsem Interesse.

Beweglichkeiten organischer Ionen. Für eine grofse Zahl organischer Ionen, positiver und negativer, haben Bredig und Ostwald die Beweglichkeiten l_∞ bei 25° bestimmt. Ostwald fand die Beweglichkeit der negativen Ionen um so geringer, aus je mehr Atomen dieselben zusammengesetzt sind. Dies ist leicht erklärlich, da mit der Zahl der Atome die Oberfläche des Ions und damit die Reibung gegen die Flüssigkeit wächst. Dagegen nimmt diese Reibung nicht mit der Masse der Atome zu. Man findet umgekehrt für zwei Atomgruppen, nämlich *Li*, *Na*, *K* einerseits, und *Ca*, *Sr* und *Ba* andererseits, dafs die schwereren Ionen auch die beweglicheren sind. Jedoch gilt diese Regel nicht allgemein, denn *Cl*, *Br* und *J* zeigen fast vollkommen übereinstimmende Beweglichkeit.

Aus untenstehender Tabelle geht indessen hervor, dafs der Zuwachs um eine Atomgruppe die Beweglichkeit der kleineren Ionen stärker beeinflufst, als die der gröfseren. Wäre dies nicht der Fall, so würde sich für sehr stark zusammengesetzte Ionen die Beweglichkeit Null, oder gar das unmögliche Resultat eines negativen Wertes ergeben.

Anion der	Formel	l_∞	Diff.	Anion der	Formel	l_∞
Ameisensäure	HCO_2	59.6	13,6	Capronsäure	$C_6H_{11}O_2$	34.2
Essigsäure	CH_3CO_2	46.0	4,4	Bernsteinsäure	$C_5H_2N_2O_4$	33.4
Propionsäure	$C_2H_5CO_2$	41,6	3,8	Phtalursäure	$N_2H_7C_9O_4$	31.2
Buttersäure	$C_3H_7CO_2$	37,8	2,1	Phtalanilsäure	$NH_{10}C_{14}O_3$	30.9
Valeriansäure	$C_4H_9CO_2$	35.7	1,5			

Ähnliche Regelmäfsigkeiten hat für die positiven Ionen Bredig an seinem reichhaltigen Versuchsmaterial gefunden.

Ionenwanderung in gemischten Lösungen. Bevor wir Hittorfs Arbeiten verlassen, mufs noch eine Untersuchung er-

wähnt werden, welche er über die Wanderung der Ionen in gemischten Lösungen von Chlorkalium und Jodkalium anstellte. Beim Durchgang des Stromes durch dieses Gemisch zeigt sich an der Anode nur Jod, und man kann deswegen fragen, ob die Chlorionen nicht an der Leitung teilnehmen. Nach den jetzt herrschenden Anschauungen erscheint dies selbstverständlich. Jedes Ion mufs sich auf Grund seiner Ladung in Bewegung setzen, sobald es sich in einem elektrischen Feld von wechselndem Potential befindet. Zur Zeit, da der besprochene Versuch ausgeführt wurde (1853—1859), lagen indessen die Verhältnisse nicht so klar, da man ja die leitenden Moleküle für zusammenhängend hielt, und einen guten Teil der Stromleitung dem Wasser zuschrieb. Hittorf fand nun wirklich, dafs der Strom sich zwischen die zwei gleichzeitig gelösten Elektrolyte, im Verhältnis ihrer Leitfähigkeiten, teilte. Nach seiner Ansicht wird Chlor ebenso wie Jod primär an der Anode abgeschieden, setzt sich aber augenblicklich mit dem Jodkalium der Umgebung in Jod und Chlorkalium um. In neuester Zeit ist Hittorfs Auffassung wieder durch eine Arbeit von Schrader an Gemischen aus Chlorkalium und Jodkalium, sowie aus Kupfersulfat und Schwefelsäure, und bald darauf durch Hopfgartner bestätigt worden.

Komplexe Ionen. Bei der Untersuchung von sog. Doppelsalzen, nämlich Silbercyankalium $KAg(CN)_2$, Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$, Natriumplatinchlorid Na_2PtCl_6 und Natriumgoldchlorid $NaAuCl_4$, beobachtete Hittorf, dafs das positive Ion immer aus dem Alkalimetall besteht, während das negative Ion (wegen seiner Zusammensetzung als komplexes Ion bezeichnet) vom Rest des Moleküls gebildet wird. Dieser Befund stand mit den damaligen chemischen Anschauungen im Widerspruch, nach welchen zufolge der Valenzlehre dem Silbercyankalium die Formel $AgCN + KCN$ zukommt, ein näherer Zusammenhang zwischen dem Radikal CN des Cyankaliums und $AgCN$ also nicht existiert.

Ionenwanderung nach der Dissociationstheorie. Nimmt man an, dafs die Ionen vollkommen frei sind und somit unabhängig voneinander die Elektricität transportieren, so ist ja am natürlichsten anzunehmen, dafs dieselben unter der Einwirkung derselben Kaft nicht gleich schnell durch die Lösung wandern;

vielmehr ist eine ungleiche Reibung gegen das Lösungsmittel a priori zu erwarten. Aber selbst unter der Annahme, dafs die Moleküle sich ungespalten in Lösung befinden, und dafs die Ionen einander entgegenwandern, wäre es wohl natürlich sich vorzustellen, dafs dies mit verschiedener Geschwindigkeit geschehe. Es scheint uns deshalb nunmehr unerklärlich, dafs Hittorfs Lehre von der ungleichen Wanderung der Ionen nicht sofort nach ihrem Erscheinen Beifall fand. Thatsache ist indessen, dafs die leitenden Männer der Wissenschaft gegen Hittorf Partei nahmen, dessen Verdienste erst dreifsig Jahre später zur Anerkennung gelangten.

Berechnung von Λ_∞ für schwach dissociierte Elektrolyte. Nachdem nun die Beweglichkeiten l_∞ für alle Ionen bekannt sind, so ist es nicht schwer auch für Körper wie Essigsäure und Ammoniak die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu ermitteln, obwohl man diesen Wert nicht aus den molekularen Leitfähigkeiten bei höheren Konzentrationen extrapolieren kann. Es ist nämlich, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, Λ_∞ die Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen, $l_{K\infty}$ und $l_{A\infty}$; für KCl wird z. B. $\Lambda_\infty = 130{,}11 = 64{,}67 + 65{,}44$, ebenso ist (gleichfalls bei 18°) für Essigsäure $\Lambda_\infty = 347{,}7$ und für Ammoniak $\Lambda_\infty = 236{,}2$.

Man bestimmt also, um zum Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit zu kommen, Λ_∞ für das Salz des entsprechenden schwachen Elektrolyten, beispielsweise das Kaliumsalz der Benzoesäure, zieht davon $l_{\infty Na}$ ab und addiert $l_{\infty H}$.

Absolute Geschwindigkeit der Ionen. Wie wir gesehen haben, beruht das galvanische Leitvermögen einer Lösung sowohl auf der Anzahl der Ionen, als auf deren Beweglichkeit, d. h. auf ihrer Fähigkeit durch die umgebende Flüssigkeit zu wandern. Die Ionen üben gegen die Flüssigkeit eine Art Reibung aus, welche sich aus dem Leitvermögen berechnen läfst. Diese „elektrolytische Reibung" wird gemessen durch die Kraft, welche erforderlich ist, um ein Grammion, etwa 1 g $\overset{+}{H}$ oder 35,45 g $\overline{Cl}$ mit einer Geschwindigkeit von 1 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ durch die Flüssigkeit zu treiben. Angenommen, eine 1 normale Chlorwasser-

stoffsäurelösung von 18° bilde eine Flüssigkeitssäule PP_1 von 1 cm² Querschnitt (Fig. 35). Senkrecht durch dieselbe wollen

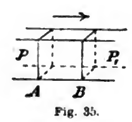


Fig. 35.

wir uns zwei Ebenen A und B im Abstande von 1 cm gelegt denken, zwischen denen ein Strom in der Richtung AB fliefst, getrieben von einer zwischen beiden Flächen herrschenden Potentialdifferenz V Volt. Die Stromstärke beträgt dann

$$i = V \times \varkappa,$$

wo $\varkappa$ das specifische Leitvermögen der 1n. Lösung bedeutet. Wäre HCl in 1normaler Lösung vollständig dissociiert, so wäre bei 18° $i = (314 + 65{,}44) : 1000 = 379{,}44 : 1000$ oder rund 0,380 Ampere pro Volt, wovon der erste Teil durch die Beweglichkeit des Wasserstoffions, der zweite durch die des Chlorions bedingt ist. Hieraus ergiebt sich der Teil der Stromstärke, welcher auf der Wanderung der Wasserstoffionen beruht zu $i_H = V . 0{,}314$ Ampere. Nun führt ein Grammion 96500 Coulomb mit sich. Zwischen A und B befindet sich 1 cm³ Lösung, somit, unter Voraussetzung vollständiger Dissociation 0,001 g-Ion. Diese Menge Wasserstoffionen trägt also eine Ladung von 96,5 Coulomb. Da nun die durch die Wasserstoffionen verursachte Stromstärke $i_H = 0{,}314\ V$ Ampere (Coulomb pro Sekunde) ist, so vergeht eine Zeit von

$$\frac{96{,}5}{0{,}314\ V} = \frac{307{,}3}{V} \text{ sec}$$

bis alle Wasserstoffionen zwischen A und B den Querschnitt bei B passiert haben. In dieser Zeit sind also die Wasserstoffionen, welche sich anfangs in A befanden nach B gelangt. Ist $V = 1$ Volt, so brauchen also die Wasserstoffionen rund 307 Sekunden um sich 1 cm zu verschieben, ihre Geschwindigkeit ist also $0{,}00325 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$.

Unter denselben äufseren Bedingungen beträgt die Geschwindigkeit der Chlorionen $0{,}000678 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, und die der anderen Ionen ist von der gleichen Gröfsenordnung.

Die oben gemachte Annahme, dafs die Chlorwasserstoffsäure vollständig dissociiert ist, hat, wie leicht einzusehen ist, keinen Einflufs auf das Resultat der Rechnung. Da also die Geschwindigkeit der Ionen proportional mit ihrer Beweglichkeit und dem Potentialgefälle in der Längeneinheit ist, und dieses nur selten die Gröfse von 1 Volt pro Centimeter erreicht, so findet man, dafs die Geschwindigkeit der Ionen und also auch der mit ihnen verbundenen Elektricität aufserordentlich gering ist, indem sie kaum 0,01 mm in der Sekunde beträgt. Folgende Zahlen geben die absoluten Beweglichkeiten U und V für die am häufigsten vorkommenden Ionen bei 18° unter dem Potentialgefälle 1 Volt/cm an:

Kation	$U \times 10^6$	Anion	$V \times 10^6$
H	3250	OH	1780
K	670	Cl	678
Na	451	J	685
Li	347	NO_3	640
NH_4	660	$CH_3\,CO_2$	350
Ag	570	$C_2\,H_5\,CO_2$	320

Aus diesen Angaben läfst sich nun leicht die mechanische Kraft berechnen, die auf ein g-Ion eines Körpers, z. B. des Wasserstoffs, wirken mufs, um denselben mit einer gewissen Geschwindigkeit durch das Wasser zu bewegen. Ein Volt ist dadurch definiert, dafs die Arbeit 10^7 Erg erforderlich ist, um 1 Coulomb gegen dieses Potentialgefälle zu transportieren. Beträgt also umgekehrt das Potentialgefälle 1 Volt/cm, so sind zum Transport 1 Coulombs gegen dieses Potentialgefälle über die Strecke 1 cm 10^7 Dyncentimeter (Erg) notwendig, d. h. die Kraft, welche ein Coulomb befördert, ist 10^7 Dynen $= 10{,}18$ Kilogramm. Die Kraft, welche bei genanntem Potentialgefälle auf ein Grammion wirkt, welches 96500 Coulomb trägt, ist also $96500 \times 10{,}18 = 983000$ Kilogramm. Diese Kraft vermag ein Grammion Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit 325×10^{-5} zu treiben. Damit die Geschwindigkeit 1 cm in der Sekunde erreicht, mufs (vergl. S. 141) die angewandte Kraft $10^4 : 325$ mal gröfser sein, d. h. $983000 \,.\, 10^4\, 325 = 302 \,.\, 10^6$ kg betragen.

Die folgende Tabelle giebt die Kraft in Millionen Kilogramm an, welche erforderlich ist, um 1 g-Ion der angeführten Metalle und Radikale durch Wasser von 18° mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/sec. zu treiben.

K	1467	*H*	802	NO_3	1536
Na	2180	*Ag*	1725	*OH*	552
Li	2833	*Cl*	1450	CH_3CO_2	2810
NH_4	1490	*J*	1435	$C_2H_5CO_2$	3110

Man sieht hieraus, welche unerhörten mechanischen Kräfte aufzuwenden sind, um die Ionen mit merkbarer Geschwindigkeit durch das Lösungsmittel zu bewegen. Mit steigender Temperatur nehmen diese Werte, welche ein Maſs der Reibung sind, in demselben Verhältnis ab, in welchem die Beweglichkeit der Ionen zunimmt, d. h. bei den meisten Ionen um etwa 2,5 Prozent für jeden Grad Celsius.

Noch gröſser ist die elektrolytische Reibung der Ionen in anderen Lösungsmitteln als in Wasser. Schon ein geringer Zusatz eines fremden Nichtleiters zum Wasser erhöht die Reibung der Ionen in hohem Grade und vermindert dadurch das Leitvermögen der Lösung, wie auch die innere Reibung der Flüssigkeit durch einen solchen Zusatz geändert wird. Ziemlich allgemein geht die Wirkung eines Zusatzes auf die innere Reibung parallel mit derjenigen auf die elektrolytische Reibung. So habe ich gefunden, daſs der Zusatz eines Volumenprozentes der in nächster Tabelle verzeichneten Nichtleiter die innere Reibung und die elektrolytische Reibung der am häufigsten vorkommenden Ionen bei 25° mit dem dort angegebenen Prozentsatz erhöht. Wendet man gröſsere Mengen an, so tritt nicht nur eine mit dem Zusatz proportionale Steigerung der elektrolytischen Reibung ein, sondern auch eine Verminderung im Dissociationsgrad des Elektrolyten, besonders wenn dieser in konzentrierterer Lösung zugegen ist. Walker hat in dieser Hinsicht interessante Studien über die Einwirkung der Alkohole auf Diäthylammoniumchlorid gemacht. Darnach scheinen die Körper, welche relativ am wenigsten Hydroxyl enthalten, den Dissociationsgrad am stärksten zu erniedrigen.

Prozentische Zunahme der inneren und Ionen-Reibung durch Zusatz von 1 Volumenprozent Nichtleiter	Methylalkohol	Äthylalkohol	Isopropyl-alkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
	%	%	%	%	%	%
Innere Reibung des Wassers	2,1	3,0	3,6	2,6	1,9	4,6
H-Ion	1,6	1,77	1,91	1,55	1,54	2,32
OH-Ion		1,76	1,87			
Einwertige Salzionen	1,75	2,34	2,56	1,99	1,62	2,99
SO_4, CO_3 etc. (2wert. negat. Ionen)	2,06	2,65	2,95	2,27	2,14	3,64
Ba, *Zn* etc. (2wert. posit. Ionen)	1,86	2,45	2,85	2,21	1,73	3,21

Läfst man den Zusatz gröfser und gröfser werden, so tritt allmählich das Wasser als Lösungsmittel gegen den zugesetzten Körper zurück und man erhält elektrolytische Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Hierüber liegen weniger Untersuchungen vor. Kablukow untersuchte Lösungen von Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Medien und fand, dafs Benzol und andere Kohlenwasserstoffe am schlechtesten leiten, darnach kommen als Lösungsmittel Äthyläther, hierauf höhere Alkohole, endlich Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser, in welchem — von den gebräuchlicheren Lösungsmitteln wenigstens — die Salze am besten leiten. Dieser Einflufs beruht aber nicht allein auf den Verschiedenheiten in der Reibung gegen die betreffenden Flüssigkeiten, sondern auch auf der Abhängigkeit des Dissociationsgrades des Elektrolyten vom Lösungsmittel; erst durch Trennung dieser beiden Wirkungen kann man übersichtliche Resultate erhalten. Das Gleiche gilt von der Leitfähigkeit geschmolzener Salze.

Mehrfach sind, besonders von englischen Forschern (Lodge, Whetham) Versuche gemacht worden, die Geschwindigkeit der Ionen direkt zu messen. Lodge füllte z. B. eine lange Glasröhre *R* (Fig. 36) mit Natriumchloridlösung, welche mit etwas Alkali und Phenolphtalein stark gefärbt war. Um Strömungen in der Flüssigkeit zu verhindern, wurde Agar-Agar zugesetzt, eine gelatinöse Substanz, welche, wie ähnliche Körper im allgemeinen, wie ein feines Netzwerk wirkt, in dessen Poren sich die Lösung befindet, etwa wie Wasser in einem Schwamm. Die beiden

Enden der Röhre wurden in zwei mit Schwefelsäurelösung gefüllte Gefäfse S und S_1 eingetaucht. Ein Strom, von der Batterie B geliefert, wurde nun von S durch R nach S_1 geschickt, wobei die Wasserstoffionen der Schwefelsäure allmählich in R vordrangen, und so weit sie kamen, die Lösung entfärbten. Der Hauptsache nach ergaben diese direkten Messungen der Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen in der Röhre R wanderten, Resultate, welche den Forderungen der Theorie entsprechen.

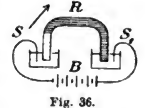


Fig. 36.

Indessen findet man bei diesen Versuchen nicht die wirkliche Ionenbeweglichkeit, sondern das Produkt aus Ionenbeweglichkeit und Dissociationsgrad, was darauf beruht, dafs die freien Ionen ständig wechseln. Sind beispielsweise die Moleküle eines Elektrolyten zur Hälfte dissociiert, so sind alle Ionen, während einer gewissen endlichen Zeit, in der Hälfte dieser Zeit als gebunden, in der anderen Hälfte als frei anzusehen. Folglich werden, obwohl das Potentialgefälle in jedem unendlich kleinen Zeitteil nur auf die gerade wirklich freien Ionen wirkt, in einem endlichen Zeitintervall alle Moleküle gleichmäfsig bewegt, indem sie während der halben Zeit als Ionen wandern und während der halben Zeit in nichtdissociiertem Zustand still stehen. Dadurch wird die scheinbare Geschwindigkeit nur halb so grofs als die wirkliche. So fand denn auch Whetham für die Wasserstoffionen einer Essigsäurelösung einen viel niedrigeren Wert, als für das gleiche Ion einer Salzsäurelösung, entsprechend dem niedrigeren Dissociationsgrad der Essigsäure.

Ionenbeweglichkeit und Dissociationsgrad in anderen Lösungsmitteln als Wasser sind in neuerer Zeit von Völlmer, Carrara, Euler, Walden u. a. untersucht worden.

Diffusion. Die Ionen können indessen aufser von elektrischen auch noch von anderen Kräften getrieben werden. Die wichtigste derselben ist der osmotische Druck. Man erhält dann ein Phänomen, welches Diffusion (Hydrodiffusion) genannt wird. Betrachten wir eine Lösung, die sich in einem parallelepipedischen Gefäfs von 1 cm² Querschnitt befinde (Fig. 37), und denken wir uns wieder zwei Ebenen A

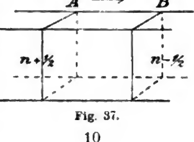


Fig. 37.

und B im Abstand von 1 cm senkrecht zur Längsrichtung durchgelegt. Die Lösung sei an der Fläche A $(n + {}^1/_2)$normal, an der Fläche B hingegen $(n - {}^1/_2)$normal. Der osmotische Druck ist dann bei A gröfser als bei B, und, falls die Moleküle des gelösten Stoffes nicht dissociiert sind, so ist der Überdruck bei A gleich dem osmotischen Druck einer 1 normalen Lösung, also $84{,}688 \times 273 = 23120$ g/cm² bei 0°. (Vergl. S. 24 und 29). Dieser Überdruck treibt die gelösten Moleküle in der Richtung AB. Er wirkt auf alle Moleküle, welche sich im Kubikcentimeter zwischen A und B der im Mittel n-normalen Lösung befinden, also auf $\frac{n}{1000}$ g-Moleküle. Wenn nun die Kraft, welche nötig ist, um ein g-Molekül des gelösten Stoffes mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec. fortzutreiben, P Kilogramm betrüge — diese Kraft wird als der Reibungskoeffizient des gelösten Stoffes bezeichnet — so würde in diesem Fall die Geschwindigkeit v, welche proportional ist mit der auf ein g-Molekül wirkenden Kraft:

$$v = \frac{23{,}12}{P} \cdot \frac{1000}{n} (1 + \alpha t) \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Der Faktor $(1 + \alpha t)$, der Temperaturkoeffizient, macht die Formel auch für andere Temperaturen als 0° gültig. Die Menge des gelösten Körpers, welche in einer Sekunde die Fläche B passiert, ist gegeben durch die Anzahl Moleküle, welche sich zwischen B und einem im Abstand v cm dahinter gelegenen Querschnitt befindet. Die Anzahl Milligrammmoleküle in diesem Volumen von v cm³ Inhalt ist $v \times n = N$. Also wird

$$N = \frac{23{,}12\,(1 + \alpha t)}{P} \cdot 1000,$$

N, die Anzahl (Milligramm)-Moleküle, welche beim Konzentrationsgefälle 1, d. h. wenn sich die Konzentration um eine Einheit pro Centimeter ändert, in 1 Sekunde durch einen Querschnitt von 1 cm² getrieben werden, wird *Diffusionskoeffizient* genannt.

Es zeigt sich also, dafs derselbe 1000 mal gröfser ist als der osmotische Druck pro cm² einer 1 normalen Lösung bei der gegebenen Temperatur, dividiert durch die Reibung P eines g-Moleküls dieses Körpers.

Haben wir an Stelle eines Nichtleiters einen Elektrolyten in Lösung, so ist dieser in äufserst verdünnter Lösung voll-

kommen gespalten, weshalb der osmotische Druck doppelt so grofs wird, als der vorher berechnete.

Die Reibung P wird durch zwei Komponenten bestimmt, die Reibung des positiven Ions P_1 und diejenige des negativen Ions P_2. (Vergl. weiter unten). Für 18° finden wir als Wert des Zählers in dem Ausdruck für N: $46240\left(1+\frac{18}{273}\right)=49289$. Nach Tabelle S. 143 wird für Na der Wert $P_1 = 2180 \,.\, 10^6$ kg und für Cl wird $P_2 = 1450 \,.\, 10^6$ kg, woraus sich für $NaCl$ ergiebt: $P = P_1 + P_2 = 3630 \,.\, 10^6$. Wählt man statt einer Sekunde den Tag als Zeiteinheit, so ist die eben angegebene Gröfse mit der Anzahl Sekunden eines Tages ($60 \times 60 \times 24 = 8{,}64 \,.\, 10^4$) zu multiplizieren. Man erhält dann für $NaCl$ bei 18°

$$N = \frac{49289 \times 8{,}64 \,.\, 10^4}{3630 \,.\, 10^6} = 1{,}17.$$

Nernst*), welcher diese theoretische Ableitung ausführte, zeigte, dafs dieselbe mit der Erfahrung gut übereinstimmt, wie die nächste Tabelle zeigt. Die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten beruht wahrscheinlich darauf, dafs die Dissociation der angewandten recht konzentrierten Lösungen nicht vollständig war, wodurch die treibende osmotische Kraft kleiner ausfällt, als angenommen wurde. Die berechneten Ziffern sind nämlich im allgemeinen zu grofs.

Diffusionskoeffizienten bei 18°. (Zeiteinheit: Tag)

	beob.	ber.		beob.	ber.
HCl	2,30	2,43	$NaNO_3$	1,03	1,15
HNO_3	2,22	2,32	$NaC_2H_3O_2$	0,78	0,84
KOH	1,85	2,07	$NaCHO_2$	0,95	1,02
$NaOH$	1,40	1,55	$NaC_6H_5SO_3$	0,74	0,74
$NaCl$	1,08	1,17	KCl	1,29	1,46
$NaBr$	1,10	1,13	KBr	1,40	1,47
NaJ	1,05	1,12	KJ	1,34	1,47
KNO_3	1,22	1,42	$LiBr$	1,05	1,00
NH_4Cl	1,30	1,44	LiJ	0,94	1,00
$LiCl$	0,97	0,99	$AgNO_3$	1,27	1,29

*) Nernst benutzte bei seiner ersten Berechnung etwas andere Ziffern als die oben angegebenen und erhielt deshalb $N = 1{,}12$ statt 1,17.

Es ist leicht ersichtlich, dafs der Temperaturkoeffizient der Diffusion die Summe sein mufs aus dem Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes, welcher bei 18° 0,0034 beträgt, und dem Temperaturkoeffizienten für P_1 und P_2, welcher bei gewöhnlichen Salzen den Wert 0,024 erreicht. Der Diffusionskoeffizient sollte danach bei 18° um 2,7% pro Grad wachsen, ein Ergebnis, das durch den Versuch bestätigt wird.

Für andere Stoffe als für Elektrolyte kann man den Reibungskoeffizienten P nicht auf elektrischem Wege bestimmen; wohl aber ergiebt sich derselbe aus der Gröfse der Diffusionskonstante. Ich teile hier folgende Werte mit, welche Nernst aus Versuchen von Graham berechnet hat:

Diffundierende Substanz	Formel	Anzahl Atome	Molekulargewicht	Reibungskoeffizient
Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	8	60	2500 10^6 kg
Chloralhydrat	$CCl_3CH(OH)_2$	10	165	3800 „
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	26	182	5500 „
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	45	342	6700 „
Gummi arabicum	$n(C_6H_{10}O_5)$	sehr grofs		16000 „
Gerbsäure	—	„		20000 „
Eiweifs	—	„		33000 „
Karamel	—	„		44000 „

Man sieht, dafs die Reibung um so gröfser ist, je gröfsere Moleküle der untersuchte Körper besitzt.

Nach einer Berechnung von Euler soll die Reibung eines g-Moleküls angenähert proportional sein mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht des betreffenden Körpers. Bei Körpern von bekanntem Molekulargewicht ergiebt, wenn das Molekularvolumen nicht allzu sehr variiert, diese Berechnungsweise eine recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wird diese angewandt, um die Molekulargewichte der vier von Graham untersuchten Kolloide zu ermitteln, so findet man die Werte:

Gummi	$(n = 11)$	1750,
Gerbsäure		2730,
Eiweifs		7420,
Karamel		13200.

Derartige Bestimmungen sind nicht ohne Interesse, da man wenig einwandfreie Methoden hat, um die Molekulargewichte reiner Kolloide zu messen. Jedenfalls sind dieselben, wie auch andere Untersuchungen ergeben haben, aufserordentlich grofs.

Es könnte auffallend erscheinen, dafs eine Kraft von $302 . 10^6$ kg nötig sein soll, um 1 g Wasserstoffionen im Wasser mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/sec. fortzubewegen. Indessen sehen wir allgemein, dafs sich ein suspendierter Stoff aus einer Flüssigkeit unter dem Einflufs einer Kraft, z. B. der Schwere (genauer der Differenz zwischen den specifischen Gewichten dieses Stoffes und der Flüssigkeit) um so langsamer abscheidet, je feiner er verteilt ist; als Beispiel können die Fettkügelchen der Milch angeführt werden. Natürlich sind die Ionen unendlich viel kleiner und bewegen sich daher unter der Einwirkung mäfsiger Kräfte so aufserordentlich langsam.

---

10. Kapitel.

Dissociationsgrad und Dissociationskonstante.

Starke und schwache Elektrolyte. Bevor wir weiter gehen dürfte es angebracht sein, der Übersicht wegen die Elektrolyte in zwei grofse Klassen einzuteilen, die stark dissociierten und die schwach dissociierten oder, wie sie der Kürze wegen genannt werden, starke und schwache Elektrolyte. Zur ersten Klasse gehören alle Salze mit äufserst wenig Ausnahmen, welche indessen bis jetzt nur wenig untersucht sind (Kupferacetat, Quecksilbersalze, Kaliumstibiotartrat und vielleicht einige diesen nahe stehenden Verbindungen); aufserdem die anorganischen ein- und zweiwertigen Säuren und Basen. Zu den schwachen Elektrolyten gehören hauptsächlich die organischen Säuren und Basen, für welche, wie schon früher erwähnt, Essigsäure und Ammoniak als Beispiel dienen können. Diese Körper sind im allgemeinen in mäfsiger Verdünnung nur zu wenigen Prozenten dissociiert. Zwischen beiden Gruppen kommen natürlich Übergangsglieder vor, wenn auch in verhältnismäfsig geringer Anzahl.

Dissociationsgrade einiger typischen Elektrolyte. Um das Verhalten verschiedener Elektrolyte ersichtlich zu machen, seien zunächst die Dissociationsgrade folgender Salze mitgeteilt:

$1/v$	HCl	KCl	KAc	$^1/_2\,BaCl_2$	$^1/_2\,K_2SO_4$	$^1/_2\,ZnSO_4$
0,0001		0,992	0,990	0,992	0,992	0,989
0,001	0,992	0,979	0,973	0,962	0,959	0,890
0,01	0,974	0,941	0,931	0,886	0,873	0,664
0.1	0,924	0,861	0,830	0,759	0,713	0,418
1	0,792	0,755	0,628	0,579	0,534	0,241

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Chlorwasserstoffsäure unter oben stehenden Körpern am stärksten dissociiert.

Sehr nahe denselben Dissociationsgrad besitzen die übrigen einwertigen starken Säuren, wie Salpetersäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Chlorsäure u. a., ebenso die starken Basen wie *KOH*, *NaOH*, *LiOH*, *TlOH*, die sog. Ammoniumbasen u. a. Etwas weniger sind die Salze einwertiger Basen mit einwertigen Säuren dissociiert, von welchen Kaliumchlorid und Kaliumacetat angeführt sind. Schon erheblich geringer ist der Dissociationsgrad der Salze von zweiwertigen Säuren mit einwertigen Basen und von einwertigen Säuren mit zweiwertigen Basen, welche einander nahe stehen.

Zuletzt kommen die Salze zweiwertiger Basen mit zweiwertigen Säuren, welche in der Tabelle durch $ZnSO_4$ vertreten sind.

Indem wir aus Kohlrauschs, Ostwalds und Bredigs Arbeiten die Beweglichkeiten l_∞ aller Ionen und aufserdem die Dissociationsgrade für die verschiedenen Gruppen von *Salzen* kennen, sind wir imstande, das Leitvermögen einer beliebigen Salzlösung zu berechnen. Für die *schwachen* Basen und Säuren ist eine derartige Berechnung hingegen nicht möglich. Diese Verbindungen sind bei weitem weniger dissociiert als die Salze, so finden wir z. B. aus der Tabelle S. 128 folgende Dissociationsgrade α für Essigsäure und Ammoniak:

Essigsäure

$1/v$	$100\ \alpha$
0,0001	30,8
0,001	11,8
0,01	4,11
0,1	1,32

Ammoniak

$1/v$	$100\ \alpha$
0,0001	28,0
0,001	11,9
0,01	4,07
0,1	1,40

Wir werden später auf diese Körper zurückkommen, welche anfangs am wenigsten Übereinstimmung erkennen liefsen, später aber mehr Regelmäfsigkeit zeigten, als die anderen.

Vergleich zwischen den Resultaten osmotischer und elektrischer Bestimmungen des Dissociationsgrades. Die

Lösungen der Salze bilden, wie in vorhergehendem Kapitel erwähnt wurde, hinsichtlich der Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunktserhöhung und des osmotischen Druckes Ausnahmen von denen der übrigen Substanzen, indem sie weit stärker wirken als diese. Diese Thatsache kann durch die Annahme erklärt werden, dafs die Salze teilweise dissociiert sind. (Vergl. S. 56). Der Grad der Dissociation kann aus den genannten Phänomenen, wie aus den elektrischen Messungen bestimmt werden, und es ergiebt sich nun die Frage, ob die auf den beiden Wegen gefundenen Resultate übereinstimmen. Eine solche Übereinstimmung konnte ich wirklich 1887 an etwa hundert Lösungen nachweisen, deren Gefrierpunkte von Raoult ermittelt worden waren, während das Leitvermögen aus den Arbeiten von Kohlrausch u. a. bekannt war.

Folgende Tabelle enthält die nach diesen beiden Methoden gefundenen Dissociationsgrade. Unter α_1 steht der aus dem Leitvermögen ermittelte Wert, unter α_2 die gleiche Gröfse berechnet aus den Gefrierpunkten 1-prozentiger Lösungen derselben Stoffe. Letztere Berechnung geschieht nach folgender Überlegung: Hat ein Körper vom Molekulargewicht M in Lösung die Zusammensetzung, welche seiner chemischen Formel entspricht, so soll die Lösung, welche M Gramm dieses Körpers in 100 g Lösung enthält, den Gefrierpunkt — 18,6 besitzen (die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser) und eine Lösung von 1 g Substanz auf 100 g Lösung sollte den Gefrierpunkt $-\frac{18,6}{M}$ zeigen. Anstatt dessen wird nun der Wert $-A^\circ$ gefunden, welcher einer tieferen Temperatur entspricht. Die durch den gelösten Körper verursachte Gefrierpunktserniedrigung ist also zu grofs; die Lösung enthält also *mehr* Moleküle, als man angenommen hat, d. h. ein Teil der gelösten Moleküle ist in kleinere (in seine Ionen) gespalten, so dafs die Anzahl gelöster Moleküle gröfser ist, als nach der chemischen Formel berechnet wird. Wenn nun ein Molekül in n Ionen gespalten werden kann, (n ist für $KCl = K + Cl = 2$, für $K_2SO_4 = 2K + SO_4 = 3$, für $K_4(CN)_6Fe = 4K + (CN)_6Fe = 5$) und wenn α_2 den Bruchteil der dissociierten Moleküle bedeutet, so finden sich in der Lösung an Stelle jedes gelösten g-Moleküls $1 - \alpha_2$ ungespaltene Moleküle, und $\alpha_2 . n$ Ionen, welche ganz wie freie

Moleküle zu betrachten sind. Für jedes g-Molekül erhält man also $1 - \alpha_2 + n\alpha_2 = 1 + (n - 1)\alpha_2$ Moleküle, und in diesem Verhältnis *(f)* mufs der gefundene Gefrierpunkt $-\varDelta^\circ$ gröfser sein, als der einfach nach der chemischen Formel berechnete $-\frac{18{,}6}{M}$. Es ist also

$$f = \varDelta : \frac{18{,}6}{M} = 1 + (n - 1)\alpha_2,$$

woraus sich α_2 berechnen läfst.

Nichtleiter	α_1	α_2	Basen	α_1	α_2	Säuren	α_1	α_2
Methylalkohol	0,00	0,06	Baryt	0,84	0,85	Salzsäure	0,90	0,98
Äthylalkohol	0,00	0,06	Kalk	0,80	0,80	Salpetersäure	0,92	0,94
Butylalkohol	0,00	0,07	Lithion	0,83	1,02	Chlorsäure	0,91	0,97
Glycerin	0,00	0,08	Natron	0,88	0,96	Schwefelsäure	0,60	0,53
Mannit	0,00	0,03	Kali	0,93	0,91	Phosphorsäure	0,08	0,44
Rohrzucker	0,00	0,00	Ammoniak	0,01	0,03	Schwefelwasserstoff	0,00	0,04
Phenol	0,00	0,16	Methylamin	0,03	0,00	Borsäure	0,00	0,11
Aceton	0,00	0,08	Trimethylamin	0,03	0,09	Ameisensäure	0,03	0,04
Äthyläther	0,00	0,10	Äthylamin	0,04	0,00	Buttersäure	0,01	0,01
Äthylacetat	0,00	0,04	Propylamin	0,04	0,00	Oxalsäure	0,25	0,13
Acetamid	0,00	0,04	Anilin	0,00	0,17	Äpfelsäure	0,07	0,08

Salze	α_1	α_2	Salze	α_1	α_2
Kaliumchlorid	0,86	0,82	Baryumchlorid	0,77	0,81
Kaliumnitrat	0,81	0,67	Bleinitrat	0,54	0,51
Natriumnitrat	0,82	0,82	Kupfersulfat	0,35	−0,03
Kaliumacetat	0,83	0,86	Quecksilber-		
Kaliumcarbonat	0,69	0,63	chlorid	0,05	0,11
Kaliumsulfat	0,67	0,56	Kadmiumjodid	0,56	−0,06

Auch in verdünnter Lösung haben sich vielfach unerwartete Resultate ergeben. Dieselben sind jedoch zum grofsen Teil auf methodische Versuchsfehler zurückzuführen. So fand z. B. Jones eine um 27 Prozent zu grofse molekulare Gefrierpunktserniedrigung für eine 0,75 prozentige Rohrzuckerlösung, und mit ähnlichen Abweichungen sind alle älteren Beobach-

tungen an verdünnten Lösungen behaftet. Nernst und Abegg zeigten indessen, dafs dieser Mangel an Übereinstimmung mit der Theorie darauf beruht, dafs der Vorgang des Ausfrierens nicht augenblicklich geschieht, und dafs infolge dessen die Temperatur der umgebenden Kältemischung von Einflufs ist. Die ideale Methode wäre deswegen, mit einer Kältemischung zu arbeiten, deren Temperatur unendlich wenig unter dem zu untersuchenden Gefrierpunkt der Lösung liegt. Interessante Arbeiten auf diesem Gebiet verdankt man Jones, Loomis, Raoult.

Das in kryoskopischer Hinsicht am besten untersuchte Salz ist Chlorkalium, welches vor anderen den grofsen Vorteil bietet, dafs die innere Reibung der Lösungen dieses Salzes relativ wenig von derjenigen des reinen Wassers abweicht, so dafs die Korrektion wegen des Einflusses dieser Reibung auf die Leitfähigkeit im untersuchten Gebiet vernachlässigt werden kann. Für Lösungen dieses Salzes fand Loomis folgende Gefrierpunkte:

Konz. m	Gefrierp. G	G/m	$(1+\alpha)\,1{,}86$	Diff. in Proz.
0,01	— 0,0360°	3,60	3,59	+ 0,3
0,02	0,0709	3,55	3,56	— 0,3
0,03	0,1055	3,52	3,53	— 0,3
0,035	0,1235	3,53	3,52	+ 0,3
0,05	0,1749	3,50	3,50	+ 0,0
0,10	0,3445	3,445	3,441	+ 0,1
0,20	0,6808	3,404	3,386	+ 0,5
0,40	1,3411	3,353	3,305	+ 1,5

Die Übereinstimmung ist, bis zu Konzentrationen, die 0,2 norm. sind, (innerhalb der Versuchsfehler) vollkommen. Die Daten von Loomis werden auf das Beste durch die Bestimmungen von Jones, Abegg, Barnes und Raoult bestätigt. Bei höheren Konzentrationen wird G/m etwas gröfser als der berechnete Wert, ein Fall, der normal vorzukommen scheint. Ausnahmen machen nur die Salze, wie CdJ_2, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ etc., von welchen man weifs, dafs sie in konzentrierteren Lösungen teilweise Doppelmoleküle bilden. (Vgl. S. 136).

Auch die neuen Bestimmungen von Hausrath zeigen, dafs in grofsen Verdünnungen die Gefrierpunktsversuche mit den

Leitfähigkeitsversuchen sehr nahe übereinstimmende Werte des Dissociationsgrades ergeben.

Dissociationsgleichgewicht schwacher Elektrolyte. Für das Gleichgewicht zwischen einem Elektrolyten und seinen Ionen müssen dieselben Gesetze gelten, wie für die gewöhnliche Dissociation, die wir im 6. Kapitel (vergl. S. 80) dargelegt haben. Wir fanden für einen Körper *AB*, welcher in seine zwei Komponenten *A* und *B* zerfällt, die Dissociation durch das Massenwirkungsgesetz

$$KC_{AB} = C_A \cdot C_B$$

bestimmt, wo *K* eine Konstante bedeutet.

Lösen wir nun einen Elektrolyten, etwa Essigsäure, so zerfällt dieser ja teilweise in *H* und CH_3CO_2 und man kann auf diesen Zerfall obiges Gesetz anwenden. Dies that zuerst Ostwald und fast gleichzeitig van't Hoff, aus dessen Arbeit die folgende Tabelle für Essigsäure von 14,1° genommen ist. Es bedeutet darin Λ das molekulare Leitvermögen, $\alpha_{\text{beob.}}$ den daraus ermittelten Dissociationsgrad, welcher auch aus der zuletzt erwähnten Formel berechnet werden kann ($\alpha_{\text{ber.}}$) wenn man beachtet, dafs $C_A = C_B$, da beide Ionen in gleicher Menge vorkommen; *v* bedeutet die Verdünnung, d. h. das Volumen in Litern, in welchem ein g-Molekül (60 g) Essigsäure gelöst ist. Da

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}, \text{ ferner } C_{AB} = \frac{1-\alpha}{v} \text{ und } C_A = C_B = \frac{\alpha}{v},$$

so geht die Formel $KC_{AB} = C_A \,.\, C_B = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^2$ in die Form über:

$$K\frac{1-\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}}{v} = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2}{v^2} \quad \text{oder} \quad K = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)v}.$$

Diese Beziehung wird als das Ostwald'sche Gesetz oder Verdünnungsgesetz bezeichnet.

Die Konstante *K* heifst die elektrolytische Dissociationskonstante der Essigsäure.

Essigsäure bei 14,1°			
v	Λ_v [1])	100 $\alpha_{beob.}$	100 $\alpha_{ber.}$
0,994	1,27	0,402	0,42
2,02	1,94	0,614	0,60
15,9	5,26	1,66	1,67
18,9	5,63	1,78	1,78
1500	46,6	14,7	15,0
3010	64,8	20,5	20,2
7480	95,1	30,1	30,5
15000	129	40,8	40,1
∞	316	100	100

$\log K = 5.25 - 10$; $K = 0{,}0000178$.

Wie man aus der Tabelle ersieht, stimmen die Werte von $\alpha_{beob.}$ und $\alpha_{ber.}$ sehr gut überein. Auf keinem anderen Gebiet, auf welchem das Massenwirkungsgesetz Anwendung gefunden hat, ist ein ähnliches Resultat erhalten worden.

Diese aufserordentliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gilt indessen nur für die schwachen Elektrolyte, von welchen Ostwald die Säuren und Bredig die Basen untersucht hat.

Vielleicht tritt auch in diesem Falle das Massenwirkungsgesetz nicht ungestört hervor. Die Abweichung von dem Gesetz scheint im allgemeinen um so gröfser zu sein, je stärker die Säure ist. So zeigt eine der stärkeren organischen Säuren, Ameisensäure, sehr deutliche Abweichungen, und dieselben treten noch stärker in der Nitrobenzoësäure und den Chloressigsäuren zu Tage. (Sehr grofse Abweichungen zeigt die Phosphorsäure, welche als Übergangsglied zu den starken Säuren angesehen werden kann). Auf eine mögliche Deutung dieser unerwarteten Erscheinung werden wir unten zurückkommen.

Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte. Starke Elektrolyte (Salze, starke Säuren und Basen) sind bis jetzt leider nicht mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen. Für diese Körperklasse hat Rudolphi die Ostwald'sche Formel umgeändert in:

*) In den älteren Einheiten ausgedrückt.

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)\sqrt{v}},$$

d. h. er hat den Faktor v im Nenner durch $\sqrt{v}$ ersetzt. Als Beispiel führe ich die Ziffern für Silbernitrat an. Wie augenscheinlich in diesem Fall, so giebt die Formel auch für andere starke Elektrolyte, an welchen die Berechnung ausgeführt wurde, dies Versuchsmaterial recht gut wieder. Diese Beziehung ist rein empirisch und der Grund ihrer Gültigkeit noch vollkommen unbekannt. Es liegt hier das schwierigste Problem der Dissociationstheorie vor, und hervorragende Forscher haben versucht, dasselbe zu lösen, jedoch bis jetzt ohne Erfolg.

Silbernitrat bei 25°

v	Λ_v	$\alpha_{beob.}$	K
16	102,3	0,828	1,00
32	108,0	0,875	1,08
64	111,0	0,899	0,96
128	114,3	0.926	1,03
256	116.9	0,947	1,05
512	118,7	0,962	1,07
∞	123,5	1,00	—

K im Mittel = 1,03.

Eine andere Formel, welche die Dissociation der Salze bei wechselnder Verdünnung noch genauer wiedergiebt, ist von van't Hoff gegeben und lautet:

$$K = \frac{C_J^3}{C_S^2},$$

während Ostwalds Gesetz in der Form ausgedrückt werden kann

$$K = \frac{C_J^2}{C_S}.$$

Hier bedeutet C_J die Konzentration jedes der beiden Ionen (dieselbe ist für beide gleich), angegeben in g-Ionen pro Liter, und C_S die Konzentration des nicht dissociierten Anteils des Elektrolyten, angegeben in g-Molekülen pro Liter.

Andere Forscher (Storch u. a.) haben das Verdünnungsgesetz folgendermafsen geschrieben:

$$K = \frac{C_J^n}{C_s},$$

und experimentell den Exponenten *n* bestimmt, welcher dabei für verschiedene starke Elektrolyte etwas verschieden ausfällt, aber im allgemeinen in der Nähe des von der van't Hoff'schen Formel geforderten Wertes 1,5 liegt.

Vielleicht liegt die Erklärung dieser sonderbaren Abweichung von dem Massenwirkungsgesetz darin, dafs ein Zusatz von Ionen der starken Elektrolyte die dissociierende Kraft des Wassers bedeutend erhöht. Demzufolge sollten die Dissociationskonstanten von im Wasser gelösten Körpern eine steigende Funktion der Menge der im Wasser gelösten Salz-Ionen sein Diese Wirkung der Salz-Ionen erinnert an den allerdings viel schwächeren und entgegengesetzt gerichteten Effekt einiger Nichtleiter. (Vgl. S. 144). Diese Annahme wird durch einige Versuche gestützt, bei welchen das Dissociationsgleichgewicht von schwachen Säuren bei Anwesenheit von Salzen untersucht wurde. Diese Versuche zeigten, dafs die Dissociationskonstanten der schwachen Säuren mit der Salzkonzentration in ähnlicher Weise zunehmen, wie diejenigen der Salze. Der Unterschied ist nur quantitativ und derjenige, dafs bei den Salzen die eigenen Ionen wirksam sind. Es ist jedenfalls anzunehmen, dafs die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz nur scheinbar ist.

Zweiwertige Säuren. Obige Formeln gelten für Elektrolyte, welche aus zwei einwertigen Ionen bestehen. Eine zweiwertige starke Säure, wie H_2SO_4, scheint in höheren Konzentrationen hauptsächlich nach dem Schema zu zerfallen

$$H_2SO_4 = \overset{+}{H} + H\overline{SO}_4.$$

Bei gröfseren Verdünnungen zerfallen wiederum die Ionen $H\overline{SO}_4$ nach dem Schema

$$H\overline{SO}_4 = \overset{+}{H} + \overset{=}{SO}_4.$$

Jede dieser beiden Spaltungen wird durch eine besondere Gleichung bestimmt, und das Gleichgewicht ist dadurch nicht

mehr leicht zu überblicken. Dasselbe gilt für Salze, die aus mehrwertigen Ionen zusammengesetzt sind.

Bei den meisten zwei- und mehrwertigen Säuren (Schwefelsäure bildet fast die einzige Ausnahme) beschränkt sich in den praktisch vorkommenden Verdünnungen die Dissociation auf das erste Stadium, d. h. die Abspaltung des ersten Wasserstoffions. Die aufserdem möglichen Dissociationen kann man deswegen vernachlässigen und mit recht grofser Genauigkeit Ostwalds Formel anwenden, welche eigentlich nur für Elektrolyte gilt, welche aus zwei einwertigen Ionen gebildet sind.

Einflufs der Substitution auf die Dissociation der Säuren. Es war schon lange bekannt, dafs eine Säure, wie Essigsäure, durch Substitution (Austausch) eines Wasserstoffatoms gegen ein Chloratom stärker wird; so ist Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$ bedeutend stärker als Essigsäure CH_3COOH; Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$ ist stärker als Monochloressigsäure, und die Trichloressigsäure ist das stärkste der Substitutionsprodukte. Die Reihenfolge giebt sich in der Dissociationskonstanten K zu erkennen, denn je gröfser dieselbe ist, um so gröfser wird für eine Verdünnung v der dissociierte Anteil, oder der Dissociationsgrad der Säure, auf welchem ja die Stärke der Säure allein beruht. (Vergl. Kap. 12). Für die vier genannten Säuren hat Ostwald die Dissociationskonstanten gefunden:

CH_3COOH	$CH_2ClCOOH$	$CHCl_2COOH$	CCl_3COOH
$1{,}80 \cdot 10^{-5}$	$155 \cdot 10^{-5}$	$5140 \cdot 10^{-5}$	$121000 \cdot 10^{-5}$.

In gleicher Weise wie Chlor verstärken Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff und die Nitrogruppe, an Stelle von Wasserstoff in das Radikal der Säuren eingeführt, deren Dissociationskonstante, während dieselbe durch Substitution von *Wasserstoff* oder Amidogruppen geschwächt wird. Für Benzolderivate gilt dabei die Regel, dafs die Einwirkung der Substitution in der Ortho-Stellung bedeutend stärker ist, als in der Meta- und Para-Stellung, welche ungefähr gleichwertig sind. Diese Regelmäfsigkeit ist von grofsem Interesse für die organische Chemie, und ist vielfach angewandt worden zur Lösung der so wichtigen sogen. Konstitutionsfragen, betreffs der Atomgruppierung im Molekül. (Ostwald).

11. Kapitel.

Folgerungen aus der Dissociationstheorie. Additive Eigenschaften der Lösungen.

Allgemeines. Die Eigenschaft einer Lösung kann als die Summe der Eigenschaften der darin anwesenden Körper betrachtet werden. Eine Lösung etwa von Rohrzucker enthält zwei Körper, wovon der eine, der für gewöhnlich in Überschufs vorhanden ist, Lösungsmittel, der andere gelöster Körper genannt wird, und es sind die physikalischen, chemischen, physiologischen und anderen Eigenschaften der Lösung mit grofser Annäherung als die Summe der entsprechenden Eigenschaften der eingehenden Mengen der beiden gemischten Körper (Wasser und Zucker) anzusehen.

Da nun die Salze in wässriger Lösung sehr stark in ihre Ionen zerfallen sind, so werden die Eigenschaften der Salzlösungen gleich der Summe der Eigenschaften des Lösungsmittels, meistens Wasser, der Ionen und des nicht-dissociierten Salzes. Für verdünnte Lösungen ist der nicht-dissociierte Teil relativ unbedeutend, und es scheint auch, dafs in vielen Fällen seine Eigenschaften, wenn sie von denjenigen der beiden Ionen bedeutend abweichen (z. B. bezüglich der Reaktionsfähigkeit und bisweilen bezüglich der Farbe u. s. w.) wenig auffällig sind. Für solche Fälle kann man behaupten, dafs mit grofser Annäherung die Eigenschaften einer Salzlösung gleich der Summe der Eigenschaften der beiden Ionen sind: dabei sieht man von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Diese Regel giebt eine grofse Übersichtlichkeit über die Eigenschaften der unzähligen Salze in Lösung (verdünnter), denn die Anzahl der darin eingehenden Ionen ist eine relativ mäfsige. Die Bestätigung des ausgesprochenen Satzes ist auch eine starke Stütze geworden für die Ansicht, dafs die Salze elektrolytisch dissociiert sind.

Specifisches Gewicht elektrolytischer Lösungen. Löst man in Wasser einen Körper, wie Rohrzucker, so weicht das specifische Gewicht der Lösung mit steigendem Zusatz mehr und mehr vom Wert 1 ab. Für die meisten Elektrolyte besteht die Änderung in einer Zunahme. Untersucht man die Abhängigkeit des specifischen Gewichts S von der Normalität n der Lösung, so findet man dieselbe durch eine Funktion dargestellt von der Form:

$$S = S_0 + \alpha . n + \alpha_1 n^2.$$

So ergiebt sich zum Beispiel für Rohrzuckerlösungen von 17,5°, wenn die Dichte des Wassers von 17,5° als Einheit gewählt wird:

$$S = 1 + 0{,}1328\, n - 0{,}0020\, n^2.$$

Wie genau diese Formel die Beobachtungen wiedergiebt, zeigt der obere Teil der folgenden Tabelle:

% Rohrzucker	Normalität	Spec. Gew. beob.	Spec. Gew. ber.
0	0	1	1
10	0,3041	1,0402	1,0402
20	0,6336	1,0833	1,0833
30	0,9908	1,1296	1,1296
40	1,3794	1,1794	1,1793
50	1,8025	1,2328	1,2328
60	2,263	1,2899	1,2903
70	2,765	1,3510	1,3520
10	0,3041	1,0402	1,0399
20	0,6336	1,0833	1,0832
30	0,9908	1,1296	1,1301

In dem unteren Teile der Tabelle sind die specifischen Gewichte nach der einfacheren Formel

$$S = 1 + 0{,}1313\, n$$

berechnet, welche die specifischen Gewichte bis zur Konzentration 1 (30%) mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Genauigkeit darstellt.

Gilt nun für die Lösungen eines Körpers A die Formel:

$$S = 1 + \alpha n,$$

und für die Lösungen eines Körpers B die Gleichung:

$$S = 1 + \beta n_1,$$

so ergiebt sich für Lösungen, welche beide Körper enthalten, n normal in Bezug auf A, und n_1 normal in Bezug auf B sind, eine Formel:

$$S = 1 + \alpha n + \beta n_1.$$

Haben wir nun ein stark dissociiertes Salz in verdünnter Lösung, etwa Natriumchlorid, so können wir in erster Annäherung vollständige Dissociation annehmen. Die Lösung enthält dann in der Volumeneinheit eine gewisse Anzahl (n) Chlorionen, und ebenso viele Natriumionen. Setzen wir nun den Koeffizienten der Chlorionen $= \alpha$, der Natriumionen $= \beta$, ferner den Koeffizienten für Bromionen $= \gamma$, für Ammoniumionen $= \delta$, so erhalten wir für die 0,1 normalen Lösungen der Salze $NaCl(a)$, $NaBr(b)$, $NH_4Cl(c)$ und $NH_4Br(d)$ die Gleichungen:

$$S_a = 1 + 0{,}1\,(\alpha + \beta),$$
$$S_b = 1 + 0{,}1\,(\beta + \gamma),$$
$$S_c = 1 + 0{,}1\,(\alpha + \delta),$$
$$S_d = 1 + 0{,}1\,(\gamma + \delta).$$

Folglich wird

$$S_a - S_b = S_c - S_d.$$

Dies ist die typische additive Eigenschaft. Hat man numerische Angaben einer Eigenschaft für gleich konzentrierte Lösungen von vier Salzen A_1K_1, A_1K_2, A_2K_1 und A_2K_2, welche aus einem Paar positiver Ionen K und einem Paar negativer Ionen A kombiniert sind, so zeigen die Salze A_1K_1 und A_1K_2 die gleiche Differenz in der Gröfse dieser Eigenschaft, wie die Salze A_2K_1 und A_2K_2. Entsprechend ist, hinsichtlich dieser Eigenschaft:

$$A_1K_1 - A_2K_1 = A_1K_2 - A_2K_2.$$

Stellt man eine Serie von m negativen Ionen, $A_1A_2 \ldots A_m$, in einer horizontalen Reihe auf, und n positive Ionen $(B_1B_2 \ldots B_n)$ in einer vertikalen Reihe, so erhält man durch Kombination aller dieser Ionen mn Salze AB, wie folgendes Schema zeigt:

	A_1	$A_2 \ldots\ldots$	A_m
B_1	$A_1 B_1$	$A_2 B_1 \ldots\ldots$	$A_m B_1$
B_2	$A_1 B_2$	$A_2 B_2 \ldots\ldots$	$A_m B_2$
. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .
B_n	$A_1 B_n$	$A_2 B_n \ldots\ldots$	$A_m B_n$.

Schreibt man in diesem Schema an die Stelle jedes Salzes AB den Zahlenwert einer Eigenschaft einer beispielsweise 1-normalen Lösung, so ist diese Eigenschaft als additiv anzusehen, wenn für die Differenzen folgende Beziehung gilt:

$$A_1 B_1 - A_1 B_2 = A_2 B_1 - A_2 B_2 = \ldots A_m B_1 - A_m B_2.$$

In Worten ausgedrückt: Die Differenz zwischen zwei Werten, welche in derselben Vertikalkolumne und zwei bestimmten Horizontalreihen stehen, soll sich (innerhalb der Versuchsfehler) für alle Vertikalkolumnen gleich ergeben, wenn die betreffende Eigenschaft additiv sein soll.

Genau das Gleiche gilt offenbar für die Differenzen zwischen derselben Horizontalreihe, und natürlich für jede beliebige, allen Salzlösungen gemeinschaftliche Konzentration. Indem man eine derartige Tabelle, das sog. additive Schema, aufstellt, und die Differenzen zwischen den Zeilen und Kolumnen ausrechnet, kann man also leicht entscheiden, ob die fragliche Eigenschaft des gelösten Salzes additiv ist oder nicht.

Additive Eigenschaften können nach Valson auch durch die sog. Moduln ausgedrückt werden. Als Beispiel wollen wir die Moduln für die specifischen Gewichte anführen. Als Ausgangspunkt wählte Valson das specifische Gewicht von Chlorammoniumlösungen, welche folgende Werte besitzen:

NH_4Cl

Konzentration	spec. Gew. $^{18}/_{18}$	Konzentration	spec. Gew. $^{18}/_{18}$
0	1,0000	3	1,0451
1	1,0157	4	1,0587
2	1,0308	5	1,0728

Die Moduln haben folgende Werte, multipliziert mit 10^4:

NH_4	K	Na	Li	$^1/_2 Ba$	$^1/_2 Sr$	$^1/_2 Ca$	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Mn$	$^1/_2 Zn$	$^1/_2 Cd$
0	289	238	78	735	500	280	210	356	410	606

$^1/_2 Pb$	$^1/_2 Cu$	Ag	H	Cl	Br	J	NO_3	$^1/_2 SO_4$	$C_2H_3O_2$	OH
1087	434	1061	16	0	373	733	163	206	—15	20

Sucht man z. B. das specifische Gewicht einer $3\,n\ ^1/_2 Ca\,Br_2$-Lösung, so findet man

$$S = 1{,}0451 + 3\,(280 + 373)\,.\,10^4 = 1{,}0431 + 0{,}1959 = 1{,}2397,$$

während der Versuch 1,2395 liefert.

Mit Hilfe dieser Moduln findet man mit grofser Genauigkeit die specifischen Gewichte von recht konzentrierten Salzlösungen, welche wie das angegebene Beispiel zeigt, bei weitem nicht vollständig dissociiert sind.

Kompressibilität, Kapillarität und innere Reibung von Lösungen. Ähnlich verhalten sich andere Eigenschaften von Salzlösungen, wie die Kompressibilität, d. h. die Volumenänderung, welche 1 cm^3 erleidet, wenn der Druck von 1 Atmosphäre auf 2 Atmosphären gesteigert wird.

Röntgen und Schneider fanden für 0,7 normale Lösungen bei Zimmertemperatur die Zahlen der folgenden Tabelle, welche konstante Differenzen zwischen jeder Kolumne zeigt. Ausnahmen machen die Verbindungen H_2O und NH_4OH, eigentlich NH_3, welche nicht erheblich dissociiert sind und daher nicht in Betracht kommen können. Die Kompressibilität des Wassers ist gleich 1000 gesetzt; die Angaben sind darauf bezogene Relativzahlen.

	H	Δ	NH_4	Δ	Li	Δ	K	Δ	Na
J	—		954	14	940	8	932	8	924
NO_3	981	27	954	20	934	4	930	8	922
Br	981	28	953	19	934	4	930	7	923
Cl	974	29	945	17	928	9	919	2	917
OH	1000	(8)	992	(97)	995	11	884	3	881

Auch Kapillarität und innere Reibung zeigen sich additiv. Zum Beweis führen wir einige Resultate an, welche Reyher für die innere Reibung 1-normaler Salzlösungen gefunden hat, und auf die gleiche Gröfse des Wassers bei 25° als Einheit bezogen sind.

	Cl	Br	ClO_3	NO_3	ClO_4	H_2PO_4	$C_2H_3O_2$
Na	1,099	1,062	1,089	1,052	1,035	1,476	1,400
H	1,070	1,038	1,053	1,022	1,002	1,285	1,127
Differenz	29	24	36	30	33	191	273

Die Differenz *Na* — *H* beträgt im Mittel ungefähr 0,030, aufser für Phosphat und Acetat, wo die betr. Gröfsen wiederum auf dem geringen Dissociationsgrad der entsprechenden Säuren beruhen, und deswegen nicht in das Schema passen.

Brechungsexponent von Lösungen. Nach der Formel

$$n = N\mu + (a + b)$$

läfst sich der Brechungsexponent n einer Salzlösung berechnen, wenn μ die Normalität derselben bezeichnet, $N\mu$ den Brechungsexponenten einer Salzlösung, welche für den gleichen Konzentrationsgrad als Ausgangspunkt der Berechnung dient; a und b sind die Moduln des Brechungsexponenten.

Zum Vergleich nahm Bender eine Kaliumchloridlösung, für welche folgende Brechungsexponenten gefunden wurden: H_α, D, H_β und H_γ geben die Lichtarten an, welche diesen Linien des Sonnenspektrums entsprechen.

	H_α	D	H_β	H_γ
μ	Brechungsexponenten für KCl			
1	1,3409	1,3428	1,3472	1,3505
2	1,3498	1,3518	1,3565	1,3600
3	1,3583	1,3603	1,3651	1,3689
Moduln des Brechungsexponenten $M \cdot 10^4$ für				
K, *Cl*	0	0	0	0
Na	2	2	2	2
$^1/_2$ *Cd*	38	—	40	41
Br	37	38	41	43
J	111	114	123	131

Wollen wir hieraus beispielsweise den Brechungsexponenten einer 2-normalen Natriumbromidlösung für Licht von der Wellenlänge H_α berechnen, so erhalten wir

$$n = 1{,}3498 + 2(2 + 37) : 10000 = 1{,}3576.$$

Der Versuch liefert 1,3578. Indessen zeigt sich nicht immer so gute Übereinstimmung. Le Blanc hat gezeigt, dafs auch in diesem Fall die schwachen Säuren und Basen sich nicht in das additive Schema fügen.

Magnetische Drehung von Lösungen. Für das Vermögen der Salzlösungen die Polarisationsebene im magnetischen Feld zu drehen, hat Jahn Werte gefunden, welche in folgender Tabelle wiedergegeben sind. Er bestimmte dabei den Winkel, um welchen die Polarisationsebene beim Durchgang von Natriumlicht durch eine Wassersäule von bestimmter Länge in einem starken Magnetfeld gedreht wird. Dieser Winkel wurde gleich 100 gesetzt. Dann wurde unter gleichen äufseren Umständen der Winkel gemessen, welchen Normallösungen verschiedener Elektrolyte erzeugen. Hierauf wurde der Winkel berechnet, welchen das Wasser der Lösung für sich allein hervorgerufen hätte, und von dem Drehungswinkel der Lösung abgezogen. Es ergaben sich so die Zahlen:

	Cl	Br	J	NO_3	$^1/_2 SO_4$	$^1/_2 CO_3$
H	4,67	—	—	—	—	—
Li	4,61	—	—	—	1,53	—
Na	5,36	9,19	18,46	1,37	1,77	1,76
K	5,66	9,36	18,95	1,35	1,79	1,78
$^1/_2 Ca$	4,70	8,80	—	—	—	—
$^1/_2 Sr$	4,86	9,08	—	—	—	—
$^1/_2 Ba$	5,05	9,27	—	—	—	—
$^1/_2 Cd$	5,89	9,85	20,45	—	2,58	—
$^1/_2 Mn$	4,52	—	—	—	1,14	—

Bildet man in dieser Tabelle die Differenzen zwischen zwei Vertikalreihen, so findet man eine ziemlich gute Konstanz, z. B. für $Br - Cl$:

Na	K	$^1/_2 Ca$	$^1/_2 Sr$	$^1/_2 Ba$	$^1/_2 Cd$
3,83	3,70	4,10	4,22	4,22	3,96.

Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich auf diesem Gebiet, wenn eine Eigenschaft ausschliefslich, oder in sehr überwiegendem Grad der einen der beiden Ionenarten zukommt.

In diesen Fällen zeigen alle Salze, welche in verdünnter Lösung eine gleiche Menge des betreffenden Ions enthalten die fragliche Eigenschaft in gleich hohem Grad, welches auch die

Natur des anderen Ions sei. Als Beispiele solcher Eigenschaften sei der molekulare Magnetismus der magnetischen, besonders der Eisensalze erwähnt, ferner das natürliche Drehungsvermögen für polarisiertes Licht, die Farbe und die Lichtabsorption.

Molekularer Magnetismus. G. Wiedemann stellte Untersuchungen über magnetische Salzlösungen an. Er füllte die zu untersuchende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben, welcher am einen Ende des horizontalen Stabes einer Coulomb'schen Drehwage angebracht war und balanzierte denselben durch ein geeignetes Gegengewicht. In kurzer Entfernung vom Kolben befand sich ein starker Elektromagnet. Sobald man den Strom desselben schlofs, wurde der Kolben, infolge des in seinem Inhalt inducierten Magnetismus, angezogen. Diese Attraktion ist — unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen — für verschiedene Salzlösungen verschieden. Man mifst zuerst die Anziehung, welche der Kolben leer und mit Wasser gefüllt erfährt, wodurch man dann, wenn der Magnetismus der Salzlösung bestimmt worden ist, leicht den Anteil finden kann, welcher auf das gelöste Salz kommt. Derselbe ist proportional mit der Salzmenge. Enthält der Kolben ein g-Molekül Salz gelöst, so ist die Anziehung das direkte Mafs des Molekularmagnetismus. Ebenso wird der Atommagnetismus eines Grammatoms Eisen bestimmt. Auf diese Weise fand Wiedemann, dafs alle Eisenoxydulsalze unter sich gleichen Molekularmagnetismus besitzen; es ergeben nämlich das Sulfat, das Nitrat und das Chlorür die relativen Ziffern 3900, 3861 und 3858, während den Eisenoxydsalzen etwa der mittlere Wert 4800 zukommt. Nitrat, Sulfat und Chlorür des zweiwertigen Nickels liefern die Zahlen 1433, 1426 und 1400, Sulfat, Nitrat, Acetat und Chlorür des zweiwertigen Mangans 4695, 4693, 4586 und 4700, Nitrat, Acetat und Chlorid des zweiwertigen Kupfers 480, 489 und 477.

Setzt man in den Salzen den Atommagnetismus des dreiwertigen Eisens = 100, so findet man den Magnetismus eines g-Atoms: im Manganoxydul 100,4, Eisenoxydul 83,1, Kobaltoxydul 67,2, Nickeloxydul 30,5, Didymoxyd 22,6, Kupferoxyd 10,8, Ceroxydul 10,3 und Chromoxyd 41,9.

Merkwürdig ist, dafs der Temperaturkoeffizient für den temporären Magnetismus aller Salzlösungen angenähert gleich ist; er folgt der Formel:

$$m_t = m_0\,(1 - 0{,}00325\,t),$$

wo t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, m_t und m_0 den temporären Magnetismus bei den Temperaturen $t°$ und $0°$.

Neuere exakte Untersuchungen von du Bois und Liebknecht haben Abweichungen von der Additivität des Atommagnetismus ergeben, andererseits ist aber die besprochene Additivität von so allgemeiner Art, dafs sie nicht nur für Lösungen, sondern auch für krystallisierte Salze gilt, denen man höchstens eine sehr geringe Dissociation zuschreiben kann.

Natürliches Drehungsvermögen in Lösungen. Was das natürliche Drehungsvermögen betrifft, so vermögen verhältnismäfsig wenige und zwar organische Substanzen die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Kombiniert man deshalb etwa ein Anion, welches diese Eigenschaft besitzt, mit einem nichtdrehenden Kation — die nichtdissociierten Teile solcher Salze drehen gewöhnlich nicht — so müssen äquivalente Mengen aller Salze des betreffenden Anions in verdünnter Lösung dasselbe Drehungsvermögen zeigen. Diese Forderung bestätigt sich wirklich; die Salze der Chinasäure ergeben in $^1/_7$-norm. Lösung mit folgenden Kationen die Molekularrotationen:

Kalium	48,8	Baryum	46,6
Natrium	48,9	Strontium	48,7
Ammonium	47,9	Magnesium	47,8

Die vorhandenen Unterschiede sind nur unbedeutend. Zum Vergleich sei noch die Molekularrotation 43,4 einer $^1/_7$-normalen Lösung der nur wenig dissociierten Chinasäure angegeben.

Ebenso beträgt die Molekularrotation der wenig dissociierten Weinsäure bei der Temperatur von 20° C nur 15 Grad, für die Salze hingegen 26,30—27,62. Dieses Verhalten der Salze optisch aktiver Säuren oder Basen ist der Inhalt des Oudemans'schen Gesetzes.

Lichtabsorption der Lösungen. Eine andere optische Eigenschaft verdünnter Lösungen von noch gröfserer Bedeutung ist ihr Absorptionsvermögen für Licht. Ostwald, welcher in dieser Richtung Versuche angestellt hat, bediente sich, um nicht auf subjektive Schätzung angewiesen zu sein, der Photographie.

Er stellte auf einer Platte übereinander liegende Spektral-

bilder verschiedener Lösungen dar, welche das gleiche „gefärbte" Ion in gleicher und mit verschiedenen Kationen äquivalenter Menge enthielten. In den meisten Fällen sind diese Absorptionsspektra identisch, wie nebenstehende Figur für 0,002 normale Permanganatlösungen von 10 verschiedenen Metallen, also Kombinationen von MnO_4 mit zehn Kationen, zeigt. Nur bei wenigen Salzen ergaben sich, infolge störender Umstände, Abweichungen. Da nun die Farbe, d. h. die Absorption einer Verbindung in anderen Fällen bei verhältnismäfsig geringen chemischen Veränderungen, wie beim Ersatz von *Br* mit *Cl*, recht bedeutende Veränderungen erleidet, so kann die erwähnte Konstanz bei den Salzen kaum anders gedeutet werden, als dafs die Salzmoleküle in Ionen zerfallen sind. Da ferner ein Spektrum aus mehreren Teilen besteht, und die Übereinstimmung hinsichtlich jedes Teils in dieser Hinsicht eine Stütze bildet, so kann Ostwalds Untersuchung, welche sich auf 4 positive und 13 negative „gefärbte" Ionen erstreckte, als besonders beweiskräftig hervorgehoben werden.

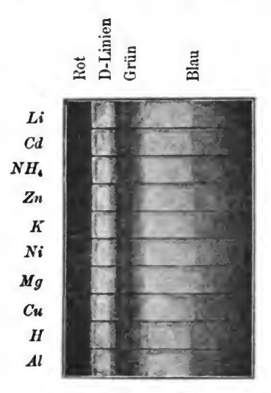


Fig. 38.

So kommt es, dafs Salze, welche dasselbe Ion enthalten, in verdünnter Lösung die gleiche Farbe zeigen. Alle Nickeloxydulsalze sind z. B. in diesem Zustande grün, alle Cuprisalze blau, alle Manganoxydulsalze rosa, alle Ferrosalze grün und alle Ferrisalze gelb. Die Oxydul- und die Oxydsalze des Eisens sind dagegen verschieden gefärbt, entsprechend den verschiedenen Ionen, welche sie enthalten, nämlich $\overset{++}{Fe}$ und $\overset{+++}{Fe}$; ebenso besitzen die Ferrocyan- und Ferricyanionen ihre eigene Farbe. Eine grofse Menge weiterer Beispiele liefert besonders die organische Chemie.

Die Indikatoren, welche bei der Titration von Säuren und

Basen gebraucht werden, verdanken ähnlichen Eigenschaften ihre Anwendbarkeit. Phenolphtalein, welches sich wie eine schwache Säure verhält, ist in Lösung farblos, während dessen Salze eine prachtvolle carmoisinrote Farbe besitzen. Die Säure ist nämlich fast gar nicht dissociiert und braucht deswegen nicht die für ihr Anion charakteristische Farbe zu zeigen, da dieses sich nicht in der sauren Lösung befindet. Ebenso ist Lackmus eine schwach dissociierte Säure von zwiebelroter Farbe, während die Salze dieses Körpers stark blauviolett gefärbt sind.

Chemische Eigenschaften der Ionen. Wir haben eben bei der Erwähnung der Indikatoren die wichtigste additive Eigenschaft der Salzlösungen berührt, welche die Grundlage für die analytische Chemie bildet. Bei einer Analyse giebt man beispielsweise an, eine Lösung enthalte Chlor. Man findet durch Anwendung eines Reagens, gewöhnlich Silbernitrat, dafs die Lösung eine für Chlor charakteristische Reaktion giebt, indem beim Zusatz dieses Salzes ein käsiger Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Man überzeugt sich leicht, dafs diese Reaktion nicht jedem Chloratom, sondern nur dem Chlor als Ion eigentümlich ist, da eine Menge chlorhaltiger Körper, wie Kaliumchlorat, Monochloressigsäure und andere organische wie unorganische Verbindungen, in denen das Chlor auf andere Weise nachgewiesen ist, die charakteristische Reaktion nicht zeigen. Diese Substanzen enthalten nämlich Chlor nicht als Ion. Bildet eine Verbindung, wie z. B. Quecksilberchlorid, eine verhältnismäfsig geringe Menge von Chlorionen, so werden bei Zusatz eines Silbersalzes diese zuerst als Chlorsilber aus der Lösung ausgefällt. Durch die Entfernung derselben ist das Dissociationsgleichgewicht gestört, weshalb sich neue Chlorionen auf Kosten der undissociierten Quecksilberchloridmoleküle bilden können. So wird ein Teil Chlor nach dem anderen ausgefällt, bis dasselbe vollständig aus der Lösung entfernt ist. Ist indessen anfangs die Anzahl der Ionen aufserordentlich gering, so kann der Fall eintreten, dafs bei Zusatz von $AgNO_3$ die Löslichkeitsgrenze des Chlorsilbers nicht erreicht wird, und dieser Körper deswegen nicht ausfällt. Das Reagens Silbernitrat giebt also an, ob wenigstens eine gewisse, äufserst geringe Menge Chlorionen in der Lösung vorhanden ist. Dieses und andere chemische

Mittel sind oft äufserst empfindlich und sind dadurch imstande, sehr wertvolle Aufschlüsse über das Vorkommen von Ionen in solchen Fällen zu liefern, in welchen das elektrische Leitvermögen wegen Anwesenheit anderer Ionen keine sicheren Resultate zu geben vermag.

Genau die gleichen Verhältnisse finden wir bei den meisten chemischen Reagentien, welche bei der gewöhnlichen „nassen" Analyse zur Anwendung kommen.

Ein Beispiel, das ich 1884 anführte, bilden die Ferrocyansalze, welche, obwohl sie Eisen enthalten, doch nicht die Reaktionen des Eisens, d. h. der Eisenionen zeigen. Derartige Fälle wurden früher zu denen gerechnet, in welchen die „Erhaltung der Typen" gegen die gewöhnlichen chemischen Regeln stattfindet. Aus einem Ferrocyansalz bilden sich durch Umsetzung mit anderen Salzen und Austausch von Ionen stets wieder Ferrocyansalze, dagegen keineswegs Cyanid oder ein Ferrosalz. Um derartige eingreifende Umlagerungen zu erzielen, sind energischere chemische Eingriffe erforderlich, wie etwa in vorliegendem Fall Erhitzung (Schmelzung) des Blutlaugensalzes, wobei neben Cyankalium Stickstoff und Kohlenstoffeisen entstehen, welch letztere Verbindung bei Behandlung mit Salzsäure die Chlorverbindungen des Eisens liefert.

Im allgemeinen besitzen die Ionen eine bedeutend gröfsere Reaktionsfähigkeit, als andere chemische Körper. Der Austausch von Ionen bei Fällungen und ähnliche Reaktionen, gehen, so weit man sehen kann, augenblicklich vor sich, während andere Reaktionen oft äufserst langsam und erst bei höherer Temperatur mit überhaupt merkbarer Geschwindigkeit erfolgen. Man kann sogar so weit gehen, zu behaupten, dafs nur Ionen chemisch reagieren können.

Gore hat beispielsweise gezeigt, dafs wasserfreier Chlorwasserstoff, welcher die Elektricität nicht leitet, nicht imstande ist, mit den Oxyden oder Carbonaten des Magnesiums und der alkalischen Erden zu reagieren, während wässrige Salzsäure diese Stoffe äufserst heftig angreift. Konzentrierte Schwefelsäure greift Eisen nicht an, bevor nicht Wasser zugesetzt wird. Doch ist dieser Satz schwerlich mit aller Schärfe zu beweisen. Denn auch bei langsam verlaufenden Vorgängen kann man an-

nehmen, dafs Ionen anwesend sind, obwohl in bisher nicht mefsbarer Menge.

Physiologische Wirkungen der Ionen. Reaktionen von grofsem praktischen Interesse sind die physiologischen Wirkungen verschiedener Salzlösung als Heilmittel oder Gifte. Es ist eine den Ärzten lange bekannte Thatsache, dafs Morphin, eingegeben in Form von Sulfat, Chlorid, Acetat etc. stets den gleichen Effekt hat, sofern äquivalente Mengen angewandt werden. Das mit dem Morphin folgende negative Ion hat keinen physiologischen Einflufs. Auch an anderen Heilmitteln und Giften wie Chinin u. a. sind ähnliche Erfahrungen gemacht worden.

Hier sind noch weitere Beobachtungen an Giften zu erwähnen. Man hat gefunden, dafs Kaliumchlorat giftig ist, und aus diesem Anlafs Untersuchungen über die Wirkung anderer Kaliumsalze angestellt. Man wandte dazu Lösungen von gewissem Gehalt an und gab dieselben lebenden Organismen ein, wobei der Grad der Giftigkeit durch die Schnelligkeit bestimmt wurde, mit welchen die Organismen getötet wurden. Es zeigte sich dann, dafs alle Kaliumsalze, natürlich mit Ausnahme solcher, welche ein giftiges negatives Ion enthalten, wie Cyankalium, in Lösungen von gleicher Konzentration nahezu gleich giftig wirken.

In neuerer Zeit haben Kahlenberg und Loeb, sowie Paul und Krönig in dieser Hinsicht eingehende Untersuchungen an Bakterien und Sporen angestellt. Alle Resultate stehen in bestem Einklang mit dem, was sich nach der Dissociationstheorie erwarten läfst. Die letztgenannten Forscher setzten Sporen während einer gewissen Zeit bei 18° der Wirkung gewisser Lösungen aus, und bestimmten dann die Lebenskraft der Sporen aus der Anzahl von Bakterienkolonien, welche entstehen, wenn die Sporen in günstige Bedingungen versetzt werden. Nach der angegebenen Reihenfolge der folgenden Quecksilbersalze in äquivalenten Lösungen: Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid, Cyanid nimmt einerseits ihr Dissociationsgrad ab, andererseits ihre Fähigkeit Milzbrandsporen zu töten, so dafs das Cyanid am schwächsten wirkt. Noch geringer ist der Einflufs komplexer Salze, wie Kaliumquecksilbercyanid $K_2(CN)_4Hg$, welche kaum Quecksilberionen enthalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Gold- und Silbersalzen. Auch wird durch Zusatz von Neutralsalzen, wie $NaCl$ und KCl, sowohl der Dissociations-

grad als auch die Giftigkeit vermindert. In anderen Fällen, wie bei Säuren, wirkt nicht nur das diesen gemeinsame Ion *H* giftig, sondern auch die anderen anwesenden Moleküle, so dafs beispielsweise die Wirkung von *HFl* stärker ist, als diejenige von *HCl*, obwohl letztere Säure bedeutend mehr dissociiert ist. Indessen zeigen die schwachen Säuren Ameisensäure und Essigsäure von allen untersuchten auch den schwächsten Effekt, während sich bei Phenol eigentümliche Verhältnisse ergeben haben.

Katalytische Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen. Wie oben erwähnt, geht Rohrzucker in wässriger Lösung bei Gegenwart von Säure in Invertzucker über.

Da nun der Gehalt von Wasserstoffionen das charakteristische Merkmal aller Säuren ist, so war zu vermuten, dafs die Wasserstoffionen die Ursache der erwähnten Umsetzung seien. Da ferner der Dissociationsgrad einer Säure proportional ist mit ihrem molekularen Leitvermögen, und umgekehrt proportional mit ihrem Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, so konnte man, da letzteres für alle Säuren angenähert gleich ist, annehmen, dafs die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker annähernd proportional mit dem Leitvermögen der zugesetzten Säure ist, wenn äquivalente Säuremengen in Anwendung kommen. Diese Konsequenz, dafs die Inversionsgeschwindigkeit mit dem Leitvermögen der katalysierenden Säure proportional sein mufs, habe ich aus theoretischen Erwägungen 1884 gezogen; bestätigt wurde dieselbe unmittelbar darauf durch Ostwald, welcher zu dieser Zeit ausgedehnte Versuche über Reaktionsgeschwindigkeiten anstellte. Ostwald erhielt nämlich für das Leitvermögen (l) und die Inversionsgeschwindigkeit ρ verschiedener Säuren von derselben Konzentration folgende Werte, wenn er das Leitvermögen der Chlorwasserstoffsäure (in 1-norm. Lösung) = 100, und die durch diese Säure (in 0,5-norm. Lösung) hervorgerufene Inversionsgeschwindigkeit ebenfalls = 100 setzte:

Säure	l	ρ	σ	Säure	l	ρ	σ
Chlorwasserstoffsäure	100	100	100	Trichloressigsäure	—	75	68
Salpetersäure	100	100	92	Dichloressigsäure	33,0	27,1	23
Chlorsäure	100	104	94	Monochloressigsäure	6,41	4,84	4,3
Schwefelsäure	59,5	54	55	Essigsäure	0,67	0,4	0,34
Benzolsulfonsäure	—	104	99	Ameisensäure	2,3	1,5	1,3

Die unter σ stehenden Ziffern geben die Gröfse der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Saponifikation von Estern in Gegenwart der betreffenden Säuren in 0,67 norm. Lösung an.

Jedenfalls sieht man, dafs ein ausgesprochener Parallelismus vorliegt. Indessen war eine eingehendere Untersuchung notwendig. Eine solche wurde von mir bezüglich der Inversionsgeschwindigkeit ausgeführt und später von Palmaer komplettiert. Als Resultat dieser Versuche ergab sich, dafs bei grofsen Verdünnungen der Säure und konstantem Zuckergehalt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen ist. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Abweichung auf, welche von derselben Natur ist wie diejenige, welche von Neutralsalzen verursacht wird, die sog. Salzwirkung. (Vergl. S. 103). Durch Zusatz einer gröfseren Menge von Säure wird der osmotische Druck des Rohrzuckers erhöht, so dafs die Reaktionsgeschwindigkeit ρ, statt mit der Menge m der anwesenden Wasserstoffionen proportional zu sein, der Formel folgt:

$$\rho = am + bm^2.$$

Der Koeffizient a ist für alle Säuren gleich, d. h. unabhängig von der Natur des Anions; b dagegen steht deutlich in Zusammenhang damit, da auch dieses Ion erhöhend auf den osmotischen Druck des Rohrzuckers einwirkt, und sich nicht alle Körper in dieser Hinsicht gleich verhalten. Dafs a für alle Säuren gleich ist, bedeutet offenbar, dafs (bei niedrigen Konzentrationen) alle Wasserstoffionen dieselbe Wirkung ausüben, gleichgültig von welcher Säure sie herstammen. Man kann deswegen die Geschwindigkeit berechnen, mit welcher irgend eine Säure den Rohrzucker invertiert, wenn man die durch irgend eine andere Säure, etwa HCl, hervorgerufene Geschwindigkeit kennt, und aufserdem die für verschiedene Ionen ungleich starke Salzwirkung durch besondere Versuche bestimmt hat. Die folgende Tabelle giebt unter $\rho_{ber.}$ die so berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten für mehrere Konzentrationen der angeführten Säuren an. Daneben stehen unter $\rho_{beob.}$ die Werte, welche Ostwald für die betreffenden Lösungen dieser Säuren gefunden hat:

	Konz.	$p_{beob.}$	$p_{ber.}$		Konz.	$p_{beob.}$	$p_{ber.}$
HCl	0,5	20,5	20,1	CH_3COOH	0,5	0,1005	0,1005
	0,1	3,34	3,41		0,1	0,0430	0,0409
	0,01	0,317	0,318	C_2H_5COOH	0,5	0,0771	0,0750
HBr	0,5	22,3	22,2		0,1	0,0341	0,0325
	0,1	3,41	3,50		0,01	0,0097	0,0095
	0,01	0,318	0,324	C_3H_7COOH	0,5	0,0791	0,0749
H_2SO_4	0,25	10,7	11,1		0,1	0,0362	0,0355
	0,05	2,08	2,09		0,01	0,0100	0,0095
	0,005	0,265	0,256	$C_2H_4(COOH)_2$	0,25	0,1210	0,1280
$HCOOH$	0,5	0,332	0,345		0,05	0,0536	0,0531
	0,1	0,135	0,134		0,005	0,0202	0,0190
	0,01	0,0372	0,0360				

Ähnliche Verhältnisse gelten für die übrigen von Säuren beschleunigten Reaktionen, sind aber nicht so eingehend studiert.

Bei der Saponifikation durch Basen haben alle starken Basen ungefähr die gleiche Wirkung. Die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt bei 9,4° für:

$NaOH$	2,31	$Sr(OH)_2$	2,20
KOH	2,30	$Ba(OH)_2$	2,14.
$Ca(OH)_2$	2,29		

Der entsprechende Wert des schwach dissociierten Ammoniaks ist 0,011. Diese Ziffern gelten für $^1/_{40}$ norm. Lösungen, in welchen die starken Basen als vollständig dissociiert angesehen werden können und in äquivalenten Mengen gleiche Wirkung ausüben sollen, was nach obigen von Reicher erhaltenen Ziffern auch der Fall zu sein scheint.

Einwände gegen die Annahme der elektrolytischen Dissociation. Wie es sich nun auch mit einzelnen noch nicht ganz aufgeklärten Details verhalten mag, so ist doch sicher, dafs die osmotischen und die elektrischen Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades zu sehr nahe übereinstimmenden Resultaten führen. Eine solche Übereinstimmung war nun auch durchaus notwendig, damit die Idee einer elektrolytischen Dissociation zur Geltung kommen konnte.

Der wichtigste Einwand von seiten der Chemiker war der folgende: Dafs Salze in Lösungen höheren osmotischen Druck zeigen, als ihrer chemischen Formel entspricht, scheint zwar der Erscheinung zu entsprechen, dafs ein Gas, beispielsweise

Chlorammonium, einen höheren Gasdruck zeigt, als nach der Zusammensetzung der Moleküle NH_4Cl zu erwarten ist. In diesem letzteren Fall gab man zwar zu, dafs die Abweichung von den Gasgesetzen nur scheinbar ist, und auf dem Zerfall der Moleküle in einfachere Bestandteile (NH_3 und HCl) beruht. Indessen war es damals schon gelungen die Dissociationsprodukte NH_3 und HCl, vermöge ihrer ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit, zu trennen. Es wurde nun gefragt, weshalb es, wie ja bekannt ist, nicht gelingt, durch Diffusion eine analoge Scheidung in Natrium und Chlor auszuführen.

Die Erklärung liegt in der aufserordentlich starken Ladung von 96500 Coulomb per Äquivalent, welche die Spaltprodukte, d. h. die Ionen, bei der elektrolytischen Dissociation erhalten, während die Spaltprodukte einer gewöhnlichen Dissociation unelektrisch sind. Schichtet man in einer Röhre reines Wasser über eine Chlornatriumlösung, so würde, falls die Ladung keine Wirkung ausübte, das Chlor, welches bedeutend beweglicher ist als das Natrium (im Verhältnis 68 : 45) sich nach einiger Zeit in überwiegender Menge in der oberen Schicht finden. Angenommen, es seien 10^{-12} g-Äquivalente Chlor mehr übergegangen als Natrium, so würde die obere Schicht eine negative Ladung von $96500 : 10^{12}$ Coulomb oder, was dasselbe ist, von 290 elektrostatischen Einheiten enthalten, eine Elektricitätsmenge, welche auf eine Kugel von 10 cm Radius gebracht, nach den Lehren der Elektrostatik hinreicht, um einen Funken von 0,3 cm Länge zu erzeugen. Es ist nun leicht auszurechnen, dafs die elektrischen (elektromotorischen) Kräfte, welche bereits von einer so absolut unanalysierbaren Menge (10^{-12} g-Äquivalente) erzeugt werden, alle osmotischen Kräfte weit übersteigen, wodurch das Natrium beschleunigt, das Chlor aber zurückgehalten wird. Da die Einheit der elektromotorischen Kraft in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt 300 Volt gleichkommt, so müssen die erwähnten 290 elektrostatischen Einheiten auf einer Kugel von 10 cm Radius ein Potential von $290 \times 300 : 10 = 8700$ Volt besitzen. Wird dieselbe Ladung einer Flüssigkeit erteilt, welche sich als Würfel von etwa 10 cm Seitenlänge in einem Diffusionsgefäfs befindet, so erhält man wiederum eine Spannung von derselben Gröfsenordnung oder in runder Zahl 10^4 Volt.

Angenommen, am einen Ende *A* (Fig. 39) einer 1 cm

hohen Schicht vom 1 cm^2 Querschnitt betrage das Potential 10^4 Volt, während am anderen Ende *B* das Potential Null herrsche. Die Flüssigkeit zwischen *A* und *B* enthalte gelöstes Natriumchlorid und zwar sei an der Oberfläche bei *A* dessen Konzentration Null, bei *B* 1-normal, und im Mittel 0,5-normal. Wir wollen aufserdem das Natriumchlorid als vollständig dissociiert betrachten. Auf die *Cl*-Ionen wirkt dann (vergl. S. 116) die elektrische Kraft $\frac{V}{l} \cdot e$, wo $\frac{V}{l}$ das Potentialgefälle im Centimeter darstellt, hier also gleich 10^4 Volt ist, und *e* die Anzahl Coulomb bedeutet, mit welchen die *Cl*-Ionen geladen sind, hier $= \frac{1}{2000} \cdot 96500 = 48{,}2$, da der cm^3 Lösung $\frac{0.5}{1000}$ g-Ionen enthält. Die wirkende Kraft wird also (vergl. S. 6)

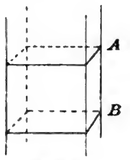


Fig. 39.

$$48{,}2 \times 10^4 \frac{\text{Voltcoulomb}}{\text{cm}} = 48{,}2 \times 10^{11} \text{ Dyn.}$$

Die osmotische Kraft, welche auf die gleichen *Cl*-Ionen wirkt, ist gegeben durch den Unterschied zwischen den osmotischen Drucken einer 1-normalen $\overline{Cl}$-Lösung bei *B*, und einer solchen von der Konzentration 0 bei *A*. Die Berechnung ergiebt nach S. 24 für eine Temperatur von 18° C = 291° abs.:

$$84688 \times 291 \times 982 : 1000 = 2{,}42 \times 10^7 \text{ Dyn.}$$

Diese Kraft ist also etwa 2×10^5mal kleiner als die erstere, und ein Überschufs von $0{,}5 \times 10^{-5} \times 10^{-12}$ g-Ionen $\overline{Cl}$ gegenüber der Anzahl *Na*-Ionen sollte hinreichen, um eine weitere Diffusion von *Cl*-Ionen zu verhindern. Derartige Quantitäten (5×10^{-18} g-Äquivalente) können offenbar nie mit chemischen Methoden nachgewiesen werden.

Da man indessen mit einem Elektrometer ohne Schwierigkeit ein Millivolt messen kann, so läfst sich der 10^{-7}te Teil der genannten Ladung bestimmen. Die geringste der Wägung zugängliche Menge ist gewöhnlich 0,1 mg, also, wenn das Äquivalentgewicht 100 beträgt, 10^{-3} mg-Äquivalente, oder 10^{-6}g-Äquivalente. Die elektrometrische Analyse ist also in diesem Fall etwa 10^{13}mal empfindlicher als die chemische.

Bei der Diffusion eilt indessen das beweglichere Chlor dem Natrium ein wenig voraus, und in der Flüssigkeit entsteht eine negative Ladung bei *A*, wo sich reines Wasser befindet, dagegen eine positive Ladung bei *B*, wodurch ein elektrischer Strom entsteht, wenn man beide Seiten unter Anwendung unpolarisierbarer Elektroden leitend verbindet. Auf diese sog. Konzentrationsströme kommen wir später zurück. Die Scheidung der Ionen kann jedenfalls bewirkt werden, wenn man ihnen die elektrischen Ladungen nimmt; dies geschieht bei der Elektrolyse.

Durch das Auftreten elektrischer Kräfte, welches die elektrolytische Dissociation von den übrigen Dissociationen unterscheidet, wird auch bei dieser die Reihe von begleitenden Erscheinungen bei weitem reicher und mannigfaltiger als bei jenen. Auch ist, durch die Feinheit der elektrischen Mefsmethoden, keine andere Dissociation so eingehend und vielseitig studiert, und deshalb von so grofsem Interesse, als diejenige der Elektrolyte in Ionen.

12. Kapitel.

Gleichgewicht zwischen mehreren Elektrolyten.

Isohydrische Lösungen. Wir haben im 10. Kapitel das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem nicht dissociierten Anteil eines Elektrolyten betrachtet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Elektrolyte in derselben Lösung werden natürlich die Verhältnisse etwas komplizierter.

Angenommen, wir haben zwei Säuren, welche Ostwalds Verdünnungsgesetz folgen (vergl. S. 155) in Wasser gelöst. Von der einen Säure, A, mögen sich α g-Ionen im Volumen V_A befinden, von der anderen Säure, B, seien β g-Ionen im Volumen V_B vorhanden. Dann tritt, für den Fall dafs $\alpha / V_A = \beta / V_B$, durch Mischung beider Lösungen keine Veränderung in der Dissociation ein. Denn wenn K_A die Dissociationskonstante der ersteren Säure ist, so gilt für deren Lösung die Gleichung

$$\left(\frac{\alpha}{V_A}\right)^2 = K_A \cdot \frac{n - \alpha}{V_A},$$

wenn n die Anzahl g-Moleküle der Säure angiebt, welche einwertig angenommen wird. Nach der Mischung wird die Menge α des Anions der Säure A in α_1 verändert, die Menge β des Anions der Säure B in β_1. Die Menge der positiven *(H)*-Ionen von A wird $\alpha_1 + \beta_1$, aufserdem wird das Volumen von V_A auf $V_A + V_B$ gebracht. Nach vollzogener Mischung wird somit

$$\frac{\alpha_1}{(V_A + V_B)} \cdot \frac{\alpha_1 + \beta_1}{(V_A + V_B)} = K_A \frac{n - \alpha_1}{(V_A + V_B)}.$$

Ist $\beta_1 / V_B = \alpha_1 / V_A$, so fällt die letztere Gleichung mit der ersteren zusammen, nur ist α durch α_1 ersetzt. Es ist also α gleich α_1 und ebenso kann gezeigt werden, dafs β gleich ist

mit β_1. Was eben für schwache Elektrolyte gesagt wurde, gilt erfahrungsgemäfs auch für starke. Solche Lösungen, welche bei der Mischung ihre Dissociation (und damit auch ihre sonstigen Eigenschaften) nicht ändern, spielen eine grofse Rolle und werden isohydrisch genannt. Damit ist auch das Problem bezüglich des Leitvermögens einer Mischung gelöst. Man denkt sich das Lösungswasser so auf die beiden gelösten Körper verteilt, dafs die entstehenden Lösungen isohydrisch werden, d. h. gleich viel g-Ionen im Liter enthalten. Besitzen dieselben dann ein gemeinsames Ion, so tritt keine Änderung des Dissociationsgrades bei der Mischung ein und man berechnet das Leitvermögen als die Summe der Leitfähigkeiten der verschiedenen Ionen.

Haben zwei Salze wie KCl und $NaNO_3$ kein Ion gemeinsam, so entstehen bei der Mischung derselben auch die beiden anderen möglichen Salze, also in diesem speziellen Fall KNO_3 und $NaCl$. Es ist leicht zu beweisen, dafs für diese vier Salze KCl, KNO_3, $NaCl$ und $NaNO_3$, deren Mengen mit M_1, M_2, M_3 und M_4 und deren Dissociationsgrade mit α_1, α_2, α_3 und α_4 bezeichnet werden mögen, die Beziehung gilt:

$$\alpha_1 M_1 \times \alpha_4 M_4 = \alpha_2 M_2 \times \alpha_3 M_3.$$

Fällungen. Während die vorhin erwähnte Beziehung für homogene Systeme gilt, tritt eine Modifikation derselben ein, wenn einer der reagierenden Körper schwerlöslich ist. Es sei z. B. Silberacetat in Wasser gelöst. Dieser Körper löst sich bei 18,6° zu einer 0,0593 norm. Lösung und die Schwerlöslichkeit beruht darauf, dafs der nicht-dissociierte Teil dieses Salzes in Wasser sich wenig auflöst. Die gelöste Menge dieses Körpers ist dann in erster Annäherung als konstant anzunehmen, sie möge $C(AgCH_3COO)$ genannt werden. Setze ich nun einen fremden Körper zu, welcher bei der Auflösung (Silberionen oder) Acetionen giebt, so gilt unter Annahme des Massenwirkungsgesetzes vor dem Zusatz:

$$C_0(Ag) \,.\, C_0(CH_3COO) = K \,.\, C(AgCH_3COO)$$

und nach dem Zusatz:

$$C_2(Ag)\; C_1\,(CH_3COO) = K \,.\, C(AgCH_3COO).$$

In den beiden Fällen ist $C(AgCH_3COO)$ gleich, dagegen ist $C_1(CH_3COO)$ zufolge des Zusatzes der (CH_3COO)-Ionen (etwa aus Natriumacetat) gröfser als $C_0(CH_3COO)$. Folglich mufs $C_2(Ag)$

ebensovielmal geringer sein. Die gelöste Menge des Silbers ist demnach im zweiten Fall kleiner als im ersten. Es ist auch eine altbekannte Thatsache, dafs die Löslichkeit mehrerer schwerlöslicher Salze durch Zusatz von Neutralsalzen, welche gleiche Ionen enthalten, erniedrigt wird. Die scheinbaren Ausnahmen von diesem Gesetz, wie z. B. die Zunahme der Löslichkeit von $AgCN$ durch Zusatz von KCN beruhen auf Bildung von Doppelsalzen $(KAgC_2N_2)$. Um schwerlösliche Salze z. B. $BaSO_4$ sehr effektiv auszufällen, giebt man häufig die analytische Vorschrift, man solle die Fällungsmittel, z. B. $BaCl_2$ oder H_2SO_4, in Überschufs zusetzen.

Die letzte Relation wird so ausgedrückt, dafs das Ionenprodukt von schwerlöslichen Elektrolyten konstant ist, ein Satz, der zuerst von van't Hoff ausgesprochen wurde.

Nun weichen die Salze, wie oben (S. 156 u. ff.) angegeben wurde, von dem einfachen Massenwirkungsgesetz ab, so dafs ihre Dissociationskonstante K in der letzterwähnten Relation durch eine Funktion der Menge der anwesenden Ionen zu ersetzen ist. Folglich kann die genannte Gleichung keine absolute Genauigkeit beanspruchen.

Dazu trägt ein anderer Umstand bei. Schwerlösliche Körper werden häufig in ihrer Löslichkeit (in Wasser) recht bedeutend durch Zusatz von auch recht geringen Mengen Fremdkörpern, wie Alkohole, Rohrzucker, Glycerin u. s. w. beeinträchtigt. Ganz besonders zeigen Ionen die Fähigkeit, die Löslichkeit gleichzeitig anwesender Körper zu erniedrigen, worauf Euler und Rothmund auf Grund eigener und früherer Versuche hingewiesen haben. Nun könnte es ja auch eintreffen, dafs der nichtdissociierte Teil des Silberacetats im vorigen Beispiel nicht konstant bliebe, nachdem man steigende Mengen von Natriumacetat zusetzte. In der That scheinen die Versuchsumstände sehr deutlich darauf hinzuweisen, dafs die Löslichkeit des nichtdissociierten Silberacetats durch Zusatz von Natriumacetat bedeutend erniedrigt wird.

Diese beiden störenden Umstände wirken in entgegengesetzter Richtung. Dadurch kompensieren sie einander teilweise (in den bisher untersuchten Fällen recht gut), so dafs dadurch der Satz von der Konstanz des Ionenprodukts eine viel weitere Geltung erhält, als man sonst vermuten könnte.

Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren (Avidität). Die oben gefundene Gleichgewichtsbedingung:

$$\alpha_1 M_1 \times \alpha_4 M_4 = \alpha_2 M_2 \times \alpha_3 M_3$$

ist von grofser Wichtigkeit für die Beurteilung der relativen Stärke der Säuren und Basen. Wird z. B. zu einer Natriumformiatlösung Essigsäure zugesetzt, so wird etwas Ameisensäure und Natriumacetat gebildet. Bei Anwendung obenstehender Gleichung erhält man das Resultat, dafs das Verhältnis zwischen den Mengen des Formiats und Acetats dem Verhältnis zwischen den Wurzeln der Dissociationskonstanten der entsprechenden Säuren gleich ist. Ebenso verhalten sich auch die Dissociationsgrade der beiden Säuren bei gleicher Konzentration. Nach dieser Regel kann die Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren leicht berechnet werden. Direkte Messungen dieser Gröfse haben Thomsen und Ostwald ausgeführt. Ersterer beobachtete die Wärmeentwicklung bei Zusatz einer Säure zum Salz einer anderen Säure, letzterer untersuchte die Änderung des Volumens oder des Lichtbrechungsvermögens bei einem solchen Vorgang. Der Umstand, dafs eine Änderung eintritt, zeigt an, dafs eine Reaktion vor sich geht, und aus der Gröfse der Änderung kann die Gröfse der Reaktion berechnet werden. Die folgende Tabelle enthält das Teilungsverhältnis. Wenn dieses für das Verhältnis Salpetersäure: Dichloressigsäure zu 0,76 angegeben wird, so bedeutet dies, dafs bei der Mischung von drei gleichen Volumen 1-normaler Lösungen beider Säuren und von Natronlauge 76% Natriumsalz der ersten, und 24% Natriumsalz der zweiten Säure gebildet wird. Neben den beobachteten Werten stehen die berechneten. Nach der Bezeichnungsweise von Thomsen hat die Salpetersäure 76 : 24 = 3,17 mal gröfsere Avidität als die Dichloressigsäure. Wie aus den Ziffern hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung gut. Nur ein Fall macht eine Ausnahme, nämlich das Verhältnis von Ameisensäure zu Glykolsäure; es liegt hier zweifellos eine fehlerhafte Beobachtung vor.

Folgende Zahlen geben Versuche von Ostwald wieder und gelten für Zimmertemperatur.

		beob.	ber.
Salpetersäure	: Dichloressigsäure	0,76	0,69
Chlorwasserstoffsäure	: "	0,74	0.69
Trichloressigsäure	: "	0,71	0.69
Dichloressigsäure	: Milchsäure	0,91	0,95
Trichloressigsäure	: Monochloressigsäure	0,92	0,91
"	: Ameisensäure	0,97	0,97
Ameisensäure	: Milchsäure	0,54	0,56
"	: Essigsäure	0,76	0,75
"	: Buttersäure	0,80	0,79
"	: Isobuttersäure	0,79	0,79
"	: Propionsäure	0,81	0,80
"	: Glykolsäure	0,44	0,53
Essigsäure	: Buttersäure	0,53	0,54
"	: Isobuttersäure	0,53	0,54

Stärke von Säuren und Basen. Seit langer Zeit hat man Beobachtungen über die Stärke der Säuren gemacht und zwar durch Messung ihrer Avidität, welche wie oben gezeigt, mit ihrem Dissociationsgrad proportional ist. Da nun die Stärke der Säuren gewöhnlich sehr verschieden ist, glaubte man in Übereinstimmung mit den von Bergman formulierten Vorstellungen, dafs die stärkere Säure die schwächere vollkommen aus ihren Salzen verdrängt. Berthelot hat eine Menge Angaben geliefert, welche von zwei verglichenen Säuren die stärkere ist, oder nach der Ansicht dieses Forschers, die andere vollkommen in ihren Salzen ersetzt. Es zeigt sich, dafs die Säure, welche am besten leitet, die stärkere ist. Dies veranlafste mich (1884) die Stärke einer Säure proportional mit ihrem Leitvermögen, oder nach neuerer korrekterer Bezeichnungsweise mit ihrem Dissociationsgrad zu setzen. Eine entsprechende Beziehung gilt für die Basen.

Dissociation des Wassers. In meinen theoretischen Untersuchungen von 1884 betrachtete ich Wasser als schwache Säure, bezw. schwache Basis. Löst man nämlich Alkalisalze schwacher Säuren, wie Kohlensäure oder Cyanwasserstoffsäure, so reagieren diese alkalisch, enthalten also etwas freies Alkali. Wasser, HOH treibt somit aus KCN einen Teil der schwachen Säure HCN aus, und bildet die Verbindung KOH, ganz wie eine schwache Säure. Diese Ansicht ist durch spätere Untersuchungen bestätigt worden.

Shields fand in $^1/_{40}$-norm. Lösungen von Kaliumcyanid 2,4%, von Natriumcarbonat 7,1% freies Alkali, und wies in einer 0,1-normalen Lösung von Natriumacetat 0,008% freies Alkali nach, indem er die Fähigkeit dieser Lösungen, Äthylacetat zu zersetzen, bestimmte.

Shields konnte angenähert die Spaltung einer wässrigen Acetatlösung in Säure und Basis, die sog. *Hydrolyse* messen, woraus die Stärke des Wassers im Vergleich zu derjenigen der Essigsäure ermittelt werden konnte. Da nun der Dissociationsgrad der Essigsäure bekannt ist, so konnte auf diese Weise der Dissociationsgrad des Wassers bestimmt werden. Ich berechnete denselben zu $2{,}03 \times 10^{-9}$ bei 25°, woraus sich ergiebt, dafs ein Liter Wasser $1{,}125 \times 10^{-7}$ dissociierte g-Moleküle enthält.

Methylacetat wird in wässriger Lösung langsam vom Wasser in Alkohol und Säure gespalten. In diesem Fall wirken die Hydroxylionen des Wassers. Durch Vergleich mit der Wirkung von Natronlauge bestimmte Wijs die Anzahl der dissociierten g-Moleküle Wasser im Liter zu $1{,}2 \times 10^{-7}$ bei 25°, also in sehr guter Übereinstimmung mit dem von mir gefundenen Werte.

Ostwald bestimmte den Dissociationsgrad des Wassers aus der elektromotorischen Kraft des Elementes $H_2 (Pt)$ | Basis | Säure | $H_2 (Pt)$ und fand den Wert $7 - 7{,}4 \,.\, 10^{-7}$.

Bredig berechnete aus der Hydrolyse des Anilinchlorhydrats den Dissociationsgrad 6×10^{-7}. Diese beiden letzten Werte stimmen nicht so vollkommen mit dem von mir und Wijs gefundenen überein.

Indessen gelang es Kohlrausch und Heydweiller durch wiederholte Destillationen im Vakuum ein Wasser zu gewinnen, welches reiner war als alle früher hergestellten, so dafs es ungefähr 20 mal schlechter leitete, als das beste in Luft destillierte Wasser. Das Leitvermögen bei 18° betrug, in die neuen Einheiten umgerechnet, $386 \,.\, 10^{-10}$.

Da nun Λ_∞ für $OH = 172$ und für $H = 314$, so erhält man die Anzahl dissociierter g-Moleküle pro Liter bei 18° zu $0{,}8 \times 10^{-7}$. Bei 25° hat diese Gröfse den Betrag $1{,}05 \times 10^{-7}$. Der 55,5 mal kleinere Dissociationsgrad erreicht folglich den Wert $1{,}4 \times 10^{-9}$ bei 18° und $1{,}9 \times 10^{-9}$ bei 25°.

Die Übereinstimmung zwischen den auf so verschiedene Weise gefundenen Werten ist also sehr gut, und Kohlrausch betrachtet dieselbe als den besten Beweis für die Richtigkeit der Dissociationstheorie. Kohlrausch und Heydweiller geben folgende Tabelle bezüglich der Anzahl g-Ionen Wasserstoff (A) im Liter Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

Grad Celsius	0°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
$10^7 A$	0,35	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48.

Dissociationswärme des Wassers. Der Einflufs der Temperatur auf die Dissociation des Wassers kann auf folgende Weise berechnet werden: Nach dem S. 89 erhaltenen Resultat gilt die Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\mu}{RT^2},$$

wenn K die Dissociationskonstante, T die absolute Temperatur und μ die Dissociationswärme bezeichnet. R hat den Wert 1,99 cal (vergl. S. 13). Ferner besteht für Wasser, welches 55,5 g-Moleküle im Liter enthält, die Beziehung

$$K\, 55{,}5\,(1 - \alpha) = (55{,}5\,\alpha)^2$$

oder, da der Dissociationsgrad α sehr klein im Vergleich zu 1 ist:

$$d \ln \alpha = {}^1/_2\, d \ln K.$$

Kennt man also μ, d. h. die Wärme, welche verbraucht wird, wenn ein g-Molekül Wasser in H und OH zerfällt (die Dissociationswärme des Wassers), so kann man die Änderung von α mit der Temperatur berechnen. Um μ zu finden, stellen wir folgende Überlegung an: Angenommen, wir haben 1 g-Molekül Chlorwasserstoffsäure und 1 g-Molekül Natronlauge, jedes in äufserst verdünnter Lösung, so dafs ihre elektrolytische Dissociation ohne merkbaren Fehler als vollständig angesehen werden kann. Diese Lösungen enthalten, abgesehen vom Wasser, je 1 g-Äquivalent der Ionen $\overset{+}{H}$ (1 g) und $\overline{Cl}$ (35,45 g) beziehungsweise der Ionen $\overset{+}{Na}$ (23 g) und $\overline{OH}$ (17 g). Werden diese zwei Lösungen gemischt, so entsteht Natriumchlorid in dissociiertem Zustand, d. h. $\overset{+}{Na} + \overline{Cl}$, und Wasser nach der Formel

$$\overset{+}{H} + \overline{Cl} + \overset{+}{Na} + \overline{OH} + aq = \overset{+}{Na} + \overline{Cl} + H_2O + aq$$

(*aq* deutet an, dafs im System Wasser in grofser Menge zugegen ist). Die einzige Veränderung, welche geschehen ist, besteht darin, dafs ein g-Ion $\overset{+}{H}$ und ein g-Ion $\overline{OH}$ zu einem g-Molekül Wasser zusammengetreten sind. Die Wärme, welche dabei entwickelt wird und nach Thomsens Messungen 14247 cal bei 10,14° und 13627 cal bei 24,6° beträgt, ist offenbar dieselbe aber mit verändertem Vorzeichen, wie die Wärmemenge μ, welche absorbiert wird, wenn ein g-Molekül Wasser in $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ zerfällt. Kohlrausch konnte also, nachdem ich auf diese Weise erklärt hatte, was die Neutralisationswärme bedeutet, die Änderung von K und α mit der Temperatur berechnen. Es zeigte sich dabei eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Versuchsresultaten wie die folgenden von Kohlrausch und Heydweiller beobachteten und berechneten Angaben für die Leitfähigkeit des Wassers beweisen.

Es wurde dabei $\Lambda_\infty = 340 + 8\,t$ angenommen.

Leitvermögen $\varkappa$ des Wassers.

Temp.	$10^6 \varkappa_{beob.}$	$10^6 \varkappa_{ber.}$	Temp.	$10^6 \varkappa_{beob.}$	$10^6 \varkappa_{ber.}$
— 2°	0,0107	0,0103	26°	0,0606	0,0601
+ 4°	0,0162	0,0158	34°	0,0890	0,0901
10°	0,0238	0,0236	42°	0,1294	0,1305
18°	0,0386	0,0386	50°	0,1807	0,1839

Neutralisationswärme. Aus den obigen Erörterungen geht hervor, dafs die Neutralisationswärme für alle sehr verdünnten starken Säuren und Basen gleich sein mufs, also unabhängig von der Natur der Säure und Basis, da ja in jedem Fall nur $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ sich zu H_2O verbinden. Diese Thatsache, welche schon lange bekannt war, erschien merkwürdig, bis die Dissociationstheorie die Deutung dieses Rätsels ermöglichte (1884).

Das Gesagte gilt indessen nur für die starken Säuren und Basen, nicht für die schwachen, da diese bei den praktisch vorkommenden Verdünnungen nur sehr wenig dissociiert sind. Jedoch kann auch für diese die Neutralisationswärme aus elektrischen Messungen bestimmt werden.

Untersuchen wir beispielsweise Bernsteinsäure, so finden wir dieselbe in 0,28-norm. Lösung (die von Thomsen angewandte Konzentration) bei 21,5° nur zu 1,5% dissociiert. Um also diese Säure mit den starken Säuren vergleichbar zu machen, müfste man zuerst so viel Wärme zuführen als nötig ist, um die übrigen 98,5% zu dissociieren. Dann würde der Prozefs genau der gleiche werden wie der vorige. Die Dissociationswärme μ der Bernsteinsäure kann nun theoretisch aus der Änderung der Dissociationskonstante mit der Temperatur ermittelt werden, und zwar durch dieselbe Gleichung, welche wir oben für das Wasser benutzt haben. Wird dieses μ mit 0,985 multipliziert und das Produkt von der Neutralisationswärme für die starken Säuren abgezogen, so mufs sich ein richtiger Wert für die Neutralisationswärme der Bernsteinsäure ergeben. In dieser Weise habe ich für verschiedene Säuren die Neutralisationswärme berechnet und eine gute Übereinstimmung mit den von Thomsen kalorimetrisch gemessenen erhalten.

Neutralisationswärme bei 21,5°.

Säure	beob.	ber.	Säure	beob.	ber.
Chlorwasserstoffsäure	13447	13740	Bernsteinsäure	12430	12400
Bromwasserstoffsäure	13525	13750	Dichloressigsäure	14930	14830
Salpetersäure	13550	13680	Phosphorsäure	14959	14830
Essigsäure	13263	13400	Unterphosphorigesäure	15409	15160
Propionsäure	13598	13480	Fluorwasserstoffsäure	16320	16270
Buttersäure	13957	13800			

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Neutralisationswärme der meisten Säuren gröfser als die Dissociationswärme des Wassers, welche ich für 21,5° zu 13212 cal berechnet habe. Dies beruht darauf, dafs die Dissociationswärme der meisten Säuren negativ ist, d. h. dafs $\frac{d \ln K}{dT}$ negativ ist, oder mit anderen Worten, dafs die Dissociationskonstante und damit der Dissociationsgrad mit steigender Temperatur abnimmt. Es kann dies eigentümlich erscheinen, da ja die gewöhnliche Dissociation im allgemeinen mit steigender Temperatur wächst. Jedoch sind

auch Fälle von gewöhnlicher Dissociation beobachtet, z. B. die Spaltung von Selen- und Tellurwasserstoff in ihre Elemente, in welchen dieselbe, bei gewissen Wärmegraden wenigstens, mit steigender Temperatur zurückgeht. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Ozon, welches nach der Gleichung

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

unter Wärmeentwicklung in Sauerstoff zerfällt. Dieser Umstand, dafs der Dissociationsgrad der Elektrolyte im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt, steht vielleicht in Zusammenhang mit der Thatsache, dafs die Dielektricitätskonstante des Wassers mit steigender Temperatur (mit ungefähr 0,6% pro Grad bei 0° nach Abegg) abnimmt. Nach Thomsons und Nernsts theoretischen Untersuchungen soll der Dissociationsgrad mit der Dielektricitätskonstante wachsen. Indessen ist zu beachten, dafs die Neutralisationswärme mehrerer Säuren geringer ist, als die Dissociationswärme des Wassers, und also ihr Dissociationsgrad bei höherer Temperatur höher wird, wie dies z. B. bei der Bernsteinsäure, und in noch stärkerem Grad bei der Cyanwasserstoffsäure (Neutralisationswärme 3000 cal) der Fall ist.

Elektrolyte mit negativem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens. Da der Dissociationsgrad α verschiedener Säuren, sowie einiger Salze mit steigender Temperatur abnimmt, so kann der Fall eintreten, dafs das Produkt

$$\alpha\,\Lambda_\infty = \Lambda_v,$$

d. h. dafs das molekulare und damit auch das specifische Leitvermögen bei Temperaturerhöhung zurückgeht, der Temperaturkoeffizient mit anderen Worten negativ wird, obwohl Λ_∞ (bei Säuren) im allgemeinen mit ungefähr 1,7% pro Grad wächst. Es ist zu erwarten, dafs dies am ehesten bei Säuren mit grofser Neutralisationswärme eintrifft. Weiter sagt die Theorie aus, dafs dies eher bei hoher als bei niedriger Temperatur geschieht. Dies bestätigen auch die Versuche, welche in guter Übereinstimmung mit der Rechnung ergeben, dafs unterphosphorige Säure über 54° und Phosphorsäure über 74° (beide in normaler Lösung) einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen. Diese Thatsache kam sehr unerwartet; man hatte früher geglaubt, dafs das Leitvermögen aller Elektrolyte mit zunehmender Temperatur steigen müsse.

Neutralisationsvolumen. Wie bei der Mischung einer

Säure und einer Basis Wärme entwickelt wird, so entsteht auch eine Volumenänderung, welche für verdünnte Lösungen bei der Neutralisation je eines g-Äquivalents 19 cm^3 (das sog. Neutralisationsvolumen) beträgt. Auch diese Regelmäfsigkeit gilt indessen nur für starke Säuren und Basen. Für die schwachen Elektrolyte ist ein Korrektionsglied einzuführen, das Dissociationsvolumen, d. h. die Volumenveränderung, welche stattfindet, wenn ein g-Molekül Säure in seine Ionen zerfällt. Dieses Volumen Δ_v kann theoretisch aus der von Planck abgeleiteten Formel berechnet werden

$$RT\frac{d \ln K}{dp} = \Delta_v,$$

wo der Konstanten R der Wert 81,8 (Atmosphären pro Quadratcentimeter, vergl. S. 24) zukommt, p den Druck in Atmosphären bedeutet, K die Dissociationskonstante der Säure, Δ_v das Dissociationsvolumen in cm^3 und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Fanjung untersuchte den Einflufs des Druckes auf die Dissociationskonstante schwacher Säuren, woraus er Δ_v berechnete. Er fand Δ_v stets negativ, d. h. die Ionen nehmen einen geringeren Raum ein, als die nicht dissociierten Moleküle, woraus folgt, dafs die Dissociation mit steigendem Druck steigt. Diese Volumenzunahme wurde mit derjenigen verglichen, welche aus Ostwalds Resultaten über das Neutralisationsvolumen, d. h. die Volumenvergröfserung bei der Neutralisation berechnet werden konnte. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung ausgezeichnet:

Neutralisationsvolumen.

Säure	ber. nach Fanjung cm^3	beob. nach Ostwald cm^3	Säure	ber. nach Fanjung	beob. nach Ostwald
Ameisensäure	8,7	7,7	Isobuttersäure	13,3	13,8
Essigsäure	10,6	10,5	Milchsäure	12,1	11,8
Propionsäure	12,4	12,2	Bernsteinsäure	11,2	11,8
Buttersäure	13,4	13,1	Äpfelsäure	10,3	11,4

Auffallend ist die Erscheinung, welche sich auch beim Wasser zeigt, dafs die Ionen in der Lösung einen geringeren

Raum einnehmen, als die zusammengesetzten Moleküle. Überhaupt findet man auf diesem Gebiet viele Eigentümlichkeiten, wie zum Beispiel diejenige, dafs gewisse Körper (Natriumhydrat u. a.) eine so starke Kontraktion des Wassers hervorrufen, dafs die Lösung ein kleineres Volumen besitzt, als das angewandte Lösungsmittel.

Wie leicht einzusehen, soll das Neutralisationsvolumen für alle starken Säuren und Basen gleich sein, was auch durch folgende Angaben über diese Gröfse bestätigt wird:

Säure	Δ_v bei Neutralisation mit	
	KOH	*NaOH*
HNO_3	20,05	19,77
HCl	19,52	19,24
HBr	19,63	19,34
HJ	19,80	19,54

Für Ammoniak beträgt die Volumenänderung 26 cm^3 bei der Neutralisation mit starken Säuren.

Nernst und Drude sind der Ansicht, dafs die Ionen das Volumen des Wassers durch das starke elektrische Feld, das zwischen ihnen herrscht, beeinflussen. Alle Flüssigkeiten, deren Dielektricitätskonstante durch Kompression vergröfsert wird — und dies gilt wahrscheinlich allgemein — erleiden eine Kontraktion in einem starken elektrischen Feld. Dieses Phänomen wird *Elektrostriktion* genannt. Eine solche Elektrostriktion sollten also die Ionen in Wasser, Alkoholen und andern Lösungsmitteln hervorrufen.

13. Kapitel.

Berechnung elektromotorischer Kräfte.

Einleitung. In den vorhergehenden Kapiteln sind mit Hilfe der elektrolytischen Dissociationstheorie alle die Eigentümlichkeiten behandelt worden, welche homogene elektrolytische Lösungen in physikalischer und chemischer Hinsicht zeigen. Wir haben ferner die Gesetze abgeleitet, welche das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen eines heterogenen Systems bestimmen. Wir wollen jetzt zur Betrachtung der freien Energie übergehen, welche gewonnen werden kann, wenn ein Elektrolyt von einer Lösung in eine andere oder von einer Phase in eine andere übergeführt wird und besonders die Fälle studieren, in welchen der Massentransport mit einem Elektricitätstransport verbunden ist. In diesem Fall kann nämlich die ganze mechanische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden. Letztere kann wiederum sehr einfach bestimmt werden durch Messung der elektromotorischen Kraft, welche bei dem gleichzeitigen Massentransport entsteht.

Der erwähnte Massentransport kann teils in der Überführung von Ionen aus einer Lösung in eine andere bestehen, teils in der Ausfällung von Ionen an den Elektroden. Stets werden die Ionen von ihren elektrischen Ladungen begleitet, im letzteren Fall werden dieselben jedoch in kurzer Zeit in ungeladene Moleküle verwandelt, während sie ihre Elektricität an die Elektroden abgeben. Letzterer Vorgang ist praktisch der unvergleichlich wichtigere, während am ersteren die Theorie ausgebildet wurde.

Die bedeutendsten Fortschritte in der Theorie dieses Gebietes verdanken wir Helmholtz und Nernst. Helmholtz zeigte durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen

Wärmetheorie den Zusammenhang zwischen dem Wärmeverbrauch eines galvanischen Elements, seiner elektromotorischen Kraft und der Änderung derselben mit der Temperatur. Ebenfalls durch thermodynamische Betrachtungen gelang es ihm die elektromotorische Kraft gewisser Konzentrationselemente zu berechnen.

Nernst gab eine mehr kinetische Behandlung der Konzentrationselemente, indem er mit Hilfe der Lehre vom osmotischen Druck die elektrischen Kräfte berechnete, welche beim erwähnten Ionentransport auftreten. Wie gewöhnlich, so war es auch hier möglich mit Hilfe der kinetischen Betrachtungsweise ein anschaulicheres Bild von dem Vorgang zu erhalten, während die thermodynamische Methode zuverlässigere Schlüsse erlaubt. In diesem Fall gab die kinetische Methode in Nernsts Hand ein Mittel, um eine einzelne elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle von zwei Flüssigkeiten zu berechnen, während man nach der anderen Methode nur den Totaleffekt erhielt.

Galvanische Elemente können entweder aus einer Kombination von Leitern erster und zweiter Klasse, Metallen und Elektrolyten, oder, wie die sog. Flüssigkeitselemente, nur aus Elektrolyten bestehen. Zwar kommen auch in diesen letzteren Kontaktstellen zwischen Metallen und Elektrolyten vor, jedoch sind dieselben so angeordnet, dafs stets zwei und zwei einander aufheben. Diese Flüssigkeitselemente beanspruchen ein grofses Interesse, da Nernst für dieselben zuerst eine mechanische Beschreibung des Zustandekommens einer elektromotorischen Kraft gegeben hat. Als praktische Stromquellen lassen sich dieselben jedoch nicht verwenden.

Unter den sogenannten Hydroelementen ist das bekannteste die Volta'sche Säule:

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu,$$

in welcher Zink in Lösung geht und Wasserstoff am Kupferpol ausgeschieden wird. Wir haben hier den Typus für ein sogenanntes *irreversibles (nicht umkehrbares) Element.* Es entweicht nämlich der in demselben entwickelte Wasserstoff und der Anfangszustand wird somit nicht wieder erreicht, wenn der Strom in entgegengesetzter Richtung durch das Element geschickt wird; aufserdem wird in diesem Fall bei der Umkeh-

rung des Stromes Kupfer aufgelöst und Wasserstoff am Zink entwickelt.

Noch einfacher verhalten sich in theoretischer Hinsicht die sogenannten reversiblen oder umkehrbaren Elemente, deren Elektroden unpolarisierbar sind, d. h. umgeben von Elektrolyten, deren positive Ionen aus demselben Metall wie die Elektroden bestehen. Das gebräuchlichste dieser Elemente ist das von Daniell:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu,$$

in welchem *Zn* unter Bildung von Zinksulfat aufgelöst und *Cu* aus dem Kupfersulfat ausgefällt wird. Wird der Strom gewendet, so wird das ausgefällte Kupfer aufgelöst und das Zink niedergeschlagen, so dafs man wieder zum Anfangszustand zurückkommt. Auch die Kombinationen vom Typus des Clarkelementes sind reversibel. Dagegen gehören die vielfach im Gebrauch befindlichen Elemente von Bunsen und Leclanché zur Gruppe der nicht umkehrbaren Elemente.

Um elektrische Energie in gewöhnlichem Mafs auszudrücken, erinnern wir uns an folgendes. (Vergl. S. 6 und 11). Elektrische Arbeit wird verrichtet, wenn eine gegebene positive Elektricitätsmenge q Coulomb von einer Stelle des niedrigeren Potentials V_0 Volt zu einer Stelle höheren Potentials V_1 Volt gebracht wird. Die verrichtete Arbeit beträgt dann

$$q(V_1 - V_0) \text{ Voltcoulomb.}$$

Die gleiche Arbeit ist zu leisten, wenn die negative Elektricitätsmenge q von dem höheren Potential V_1 zu dem niedrigeren V_0 bewegt wird, und analog geschieht die Berechnung für die gleichzeitige Verschiebung positiver und negativer Elektricität.

Nun ist der Wert eines Voltcoulombs nach den aufgestellten Definitionen:

$$1 \text{ Voltcoulomb} = 10^7 \text{ Erg} = 0{,}1018 \text{ Kilogrammmeter} = 0{,}239 \text{ cal.}$$

Um ein g-Äquivalent eines Metalls abzuscheiden, sind 96500 Coulomb erforderlich; folglich wird die Arbeit für eine solche Elektricitätsmenge:

$$23070\,(V_0 - V_1) \text{ cal.}$$

Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in einem Daniellelement. Thomsons Regel. Wir wollen nun näher auf die Vorgänge in einem Daniellelement eingehen. Entwickelt dieses 96500 Coulomb, so wird gleichzeitig ein g-Äquivalent Zink (32,7 g) aufgelöst und ein g-Äquivalent Kupfer (31,8 g) ausgefällt. Dabei wird eine gewisse Wärmemenge entwickelt, welche kalorimetrisch gemessen werden kann; dieselbe erreicht 25065 cal. Wäre nun die vom Element verrichtete elektrische Arbeit genau gleich der entwickelten Wärmemenge oder mit anderen Worten vermöchte Daniells Element die in demselben entwickelte Wärme vollkommen in elektrische Arbeit umzusetzen, so könnte es 96500 Coulomb gegen eine elektromotorische Kraft $V_0 - V_1$ bewegen, welche gegeben ist durch die Beziehung

$$23070\,(V_0 - V_1) = 25065.$$

Folglich wäre

$$V_0 - V_1 = 1{,}086 \text{ Volt},$$

d. h. das Element sollte imstande sein, die Einheitsladung von 96500 Coulomb vom Potential 0 auf das Potential 1,086 Volt zu bringen. Verbinden wir nun den Zinkpol des Elementes mit der Erde und den Kupferpol mit einem Kondensator vom Potential P, so kann Elektricität auf denselben übergehen, d. h. der Kondensator kann geladen werden, so lange P kleiner ist als die elektromotorische Kraft des Elements. Die höchste Arbeit, welche ein Element auf diese Weise verrichten kann, besteht darin, einen Kondensator vom gleichen Potential zu laden wie die elektromotorische Kraft des Elementes.

Wäre also unsere Annahme richtig, daſs das Daniellelement alle in demselben verbrauchte chemische Energie in elektrische umzuwandeln vermag, so müſste es eine elektromotorische Kraft von 1,086 Volt zeigen. Dies stimmt recht angenähert mit der Erfahrung überein (1 Dll = ca. 1,10 Volt, vergl. S. 118) und man glaubte deshalb lange die elektromotorische Kraft eines Elements aus dem Wärmewert pro g-Äquivalent des in ihm vorgehenden chemischen Prozesses einfach dadurch berechnen zu können, daſs man letztere Gröſse, ausgedrückt in Grammkalorien mit der Zahl 23070 dividiert. Es sollte also, wenn E

die elektromotorische Kraft und W die chemische Reaktionswärme pro g-Äquivalent bedeutet, die Beziehung bestehen:

$$E = \frac{W}{23070}.$$

Dieser Satz stammt von Helmholtz, und wurde später von W. Thomson aufgenommen, und nach ihm Thomsons Regel genannt.

Mehrere Forscher, unter diesen Raoult und besonders J. Thomsen, haben viel Arbeit darauf verwandt, Thomsons Regel zu bestätigen und fanden dieselbe in den von ihnen untersuchten Fällen in recht naher Übereinstimmung mit der Erfahrung. So erhielt Thomsen für die elektromotorischen Kräfte der folgenden Elemente die unter „ber." angegebenen Werte, wobei 1 Dll als Einheit gesetzt ist:

Element	Wärme-entwicklung	Elektromotor. Kraft	
		ber.	beob.
$Zn \mid H_2SO_4 + 100\,aq \mid CuSO_4 \mid Cu$	25065	1,00	1,00
$Zn \mid H_2SO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	8295	0,33	0,33
$Zn \mid HCl \mid AgCl \mid Ag$	27040	1,08	1,06
$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid C$	48040	1,92	1,86
$Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 + 7\,H_2O \mid C$	41405	1,65	1,69
$Cu \mid H_2SO_4 \mid Cr_2O_7 + H_2SO_4 \mid C$	49895	1,99	1,85
$Cu \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid C$	22995	0,92	0,88
$Cu \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 + 7\,H_2O \mid C$	16340	0,65	0,73
$Fe \mid FeCl_3 \mid Fe_2Cl_6 \mid C$	22215	0,89	0,90

Bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) nahm Thomsen die Bildung von N_2O_4 an, das sich in der Flüssigkeit gelöst hält; bei der Anwendung verdünnter Salpetersäure $HNO_3 + 7\,H_2O$ sollte N_2O_2 entstehen. Daher der Unterschied zwischen Wärmeentwicklung und Effekt. Beim Chromsäureelement wurde die Bildung von Chromoxyd angenommen, beim Eisenchloridelement die Bildung von Eisenchlorür.

Kritik der Thomson'schen Regel. Bei der Durchführung des Thomson'schen Satzes ergaben sich jedoch bald Schwierigkeiten. Man suchte die Ursachen der Abweichungen in den sogenannten sekundären Prozessen, welche zur Wärmeentwick-

lung beitragen, dagegen keinen Einflufs auf die elektromotorische Kraft haben sollten.

Man war noch zu dieser Zeit, entsprechend der Auffassung von Volta, der Ansicht, dafs die elektromotorische Kraft eines Elementes ihren eigentlichen Sitz an der Kontaktstelle zwischen den beiden Metallen, in einem Daniellelement also an der Kontaktstelle zwischen Kupfer und Zink besitze; dieselbe sollte zwischen den genannten Metallen etwa 1 Volt betragen. Edlund untersuchte nun, wie grofs die Wärmeentwicklung (der sogenannte Peltiereffekt) sein müfste, wenn eine bestimmte Elektricitätsmenge durch eine solche Kontaktstelle geschickt wird. Diese Wärmeentwicklung würde sich nach den oben erwähnten Prinzipien berechnen lassen. Der Versuch ergab indessen einen aufserordentlich viel kleineren Wert als erwartet wurde, nämlich für *Cu* | *Zn* einer Potentialdifferenz von 0,006 Volt statt 1 Volt entsprechend. Dieser Befund veranlafste Edlund auch die Richtigkeit der Thomson'schen Regel zu untersuchen.

Er stützte sich dabei auf einige von Raoult erhaltene Resultate. Raoult hatte beobachtet, dafs bei der Elektrolyse des Wassers im Voltameter aufser der Gasentwicklung noch eine sogenannte lokale Erwärmung stattfindet, welche nicht durch die Reibung der Ionen gegen die Flüssigkeit hervorgerufen wird, also von der sogenannten Joule-Wärme verschieden ist. Bei diesen Experimenten hatte Raoult auch die elektromotorische Kraft gemessen.

Edlund gab nun folgende Erklärung. Im Voltameter entsteht eine elektromotorische Gegenkraft *e*. Werden gegen diese 96500 Coulomb bewegt, so wird für jedes Volt eine Wärmemenge von 23070 cal entwickelt (für 1 Dll 23900 cal nach den damaligen Messungen). In einem Fall betrug z. B. die elektromotorische Gegenkraft 2,04 Dll, also sollte eine Wärmemenge von 48756 cal auftreten. Zieht man davon die zur Wasserzersetzung nötigen 34462 cal ab, so ergiebt sich eine lokale Wärme von 14294 cal, während Raoult für diese Gröfse 14898 cal beobachtet hatte. Mehrere derartige Versuche von Raoult wurden mit gleichem Erfolg berechnet (1869). Später zeigte Edlund auch, dafs bei der Elektrolyse von Silbersalzen eine lokale Abkühlung vorkommen kann. Solche lokale Wärmetönungen dürften nun, wenn die alte Thomson'sche Ansicht richtig wäre, nicht

vorkommen, sondern die zur Zersetzung notwendige Wärme sollte gerade hinreichen, um die elektromotorische Kraft des Elementes zu erzeugen.

Braun machte eine grofse Anzahl von Beobachtungen an Elementen, die der von Fr. Exner verteidigten Thomson'schen Regel nicht folgen. W. Gibbs wies darauf hin, dafs an Elektroden, welche bei ihrem Schmelzpunkt beobachtet werden können (*Bi*, *Sn*, *Pb*) keine Änderung der elektromotorischen Kraft bei diesem Punkt eintritt, obwohl die Thomson'sche Regel dies fordert.

Berechnung von Helmholtz. Im Jahre 1882 gab Helmholtz folgende einfache Herleitung aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. In nebenstehendem Diagramm (Fig. 40) stelle V die elektromotorische Kraft eines Elements dar, und als Abscisse werde die durch das Element gegangene Elektricitätsmenge q gewählt. Die Arbeit wird durch das Produkt $q \cdot V$ gemessen. Zuerst möge nun durch das als vollkommen reversibel angenommene Element bei der absoluten Temperatur $T + dT$ die Elektricitätsmenge q strömen und dabei die gröfstmögliche (maximale) Arbeit leisten. Besitzt das Element die elektromotorische Kraft P bei der Temperatur T, so beträgt dieselbe bei der Temperatur $T + dT$:

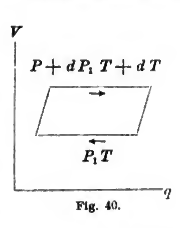


Fig. 40.

$$P + \frac{dP}{dT} \cdot dT = P + dP.$$

Die vom Element geleistete Arbeit ist somit bei $(T + dT)$

$$A + dA = \left(P + \frac{dP}{dT} dT\right) q.$$

Man lasse nun die Temperatur des Elementes auf T sinken und presse die Quantität q durch das Element in entgegengesetzter Richtung mit Hilfe mechanischer Arbeit, etwa durch eine Dynamomaschine zurück. Die elektromotorische Kraft im Element ist jetzt auf P gesunken, folglich hat die Dynamomaschine die Arbeit verrichtet:

$$A = P \cdot q.$$

Das vollkommen reversible Element ist jetzt, abgesehen von der Temperatur, zum Anfangszustand zurückgelangt, da in der einen, wie in der anderen Richtung gleich viel Elektricität durchgewandert ist. Die Temperaturerhöhung dT erfordert keine nennenswerte Arbeit.

Angenommen, die Menge q entspreche einem g-Äquivalent, betrage also 96500 Coulomb, und die Wärmeentwicklung des chemischen Prozesses sei W, so wird bei der Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge $\{(P + dP)\,23070 - W\}$ cal dem Element (und damit der Umgebung, welche die Temperatur desselben konstant hält) entzogen. Von dieser Wärmemenge werden $P \,.\, 23070 - W$ cal in das Element bei der Temperatur T übergeführt, während der Betrag $23070\,dP$ in Arbeit verwandelt wird. Fällt nun eine Wärmemenge Q von der Temperatur $T + dT$ auf T und wird dabei die Arbeit dA geleistet, so fordert der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, daſs

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}.$$

Im oben besprochenen Fall ist $dA = 23070\,dP$ und $Q = P \,.\, 23070 - W$. Also wird

$$\frac{23070\,dP}{23070\,P - W} = \frac{dT}{T}.$$

Ist $dP/dT = 0$, d. h. ändert das Element seine elektromotorische Kraft mit der Temperatur nicht, so ist:

$$P = \frac{W}{23070},$$

Thomsons Regel trifft also dann zu. Nun ist wirklich für eine Reihe von Elementen, besonders für das Daniellelement die elektromotorische Kraft von der Temperatur nahezu unabhängig, und gerade für diese Elemente gilt auch, wie oben erwähnt, Thomsons Regel.

Bei näherer Untersuchung fand man sowohl Elemente, welche Wärme absorbieren — für diese steigt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur —, als solche, welche Wärme an die Umgebung abgeben, deren elektromotorische Kraft also mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Dieser Satz von Helmholtz ist mehrfach experimentell

verifiziert worden, am eingehendsten von Jahn, welcher die Wärmeentwicklung der Elemente mit Hilfe eines Eiskalorimeters bestimmte. Folgende Tabelle giebt die Resultate dieser Prüfung. Unter ber. stehen die aus dem beobachteten Temperaturkoeffizienten des Elements nach Helmholtz berechneten Werte von 23070 *P* — *W*, daneben die kalorimetrisch erhaltenen Ziffern. *T* ist gleich 273 zu setzen.

Element	*P*	23070 *P*	*W*	23070 *P* — *W* obs.	ber.
$Cu \mid CuSO_4 + 100\,H_2O \mid ZnSO_4 + 100\,H_2O \mid Zn$	1,096	25263	25055	208	214
$Cu \mid Cu$ *acetat* $+ 100\,H_2O \mid Pb$ *acetat* $+ 100\,H_2O \mid Pb$	0,476	10980	8261	2718	2422
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 100\,H_2O \mid Zn$	1,031	23753	26085	—2330	—2574
$Ag\ AgCl \mid ZnCl_2 + 50\,H_2O \mid Zn$	1,017	23448	24541	—1093	—1322
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	0,974	22454	23573	—1169	—1270
$Ag \mid AgBr \mid ZnBr_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	0,841	19386	19968	—582	—667
$Ag\ AgNO_3 \mid PbN_2O_6 \mid Pb$	0,932	25435	21490	3975	3945
$Ag \mid AgNO_3 \mid CuN_2O_6 \mid Cu$	0,458	15020	10560	4460	4460
$Hg \mid Hg_2O \mid KOH\ KCl \mid HgCl \mid Hg$ (Bugarszky)	0,328	7566	—3820	11386	11276

Wie man hieraus sieht, kann der Wert 23070 *P* bald gröfser, bald kleiner sein als *W* und Abweichungen bis zu 50 % zeigen. In Bugarszkys Element sind sogar die Zeichen umgekehrt. Merkwürdig ist, dafs ein geringer Wasserzusatz zum Zinkchlorid im *Ag* — *Zn*-Element eine so grofse Änderung in dem Verhalten desselben hervorrufen kann.

Freie und gebundene Energie. Wie bereits erwähnt, war man früher der Ansicht, dafs die gesamte Wärmeenergie eines Elementes sich in elektrische Energie umsetzen läfst. Indessen fand Helmholtz durch die oben mitgeteilte Überlegung, dafs dies nicht immer der Fall ist, und er führte deshalb den Begriff der *freien Energie* ein, als denjenigen Anteil der Gesamtenergie, welcher total in mechanische Arbeit verwandelt werden kann. Die Energie 23070 *P* im obigen Fall ist offenbar von dieser Art, denn elektrische Energie kann — theoretisch genommen — vollständig in mechanische Arbeit

übergeführt werden. (Praktisch kann natürlich die Energieverwandlung nicht absolut ohne Arbeitsverlust vor sich gehen, da ja keine Maschine ideal arbeitet; die besten elektrischen Motoren liefern etwa eine Ausbeute von 95% an mechanischer Arbeit). Die freie Energie eines Elements hat also für jedes umgesetzte g-Äquivalent den Betrag 23070 P, wenn P die elektromotorische Kraft des Elementes in Volt bedeutet. Ist W wiederum die entsprechende, durch die Wärmetönung gemessene Totalenergie, so ist die Differenz beider Gröfsen, $W - 23070\,P$, die sogenannte *gebundene Energie.*

Die freie Energie eines Systems spielt eine grofse Rolle; sie giebt, so zu sagen, die maximale Arbeit, welche das System bei einer gewissen Veränderung leisten kann. Eine vollkommene Ausnützung der freien Energie ist nur bei reversiblen Prozessen denkbar; dabei ist aber noch zu beachten, dafs Vorgänge in Wirklichkeit stets nur mit gröfserer oder geringerer Annäherung reversibel geleitet werden können; ein Teil der freien Energie geht stets zur Überwindung unvermeidlicher Reibungswiderstände verloren. Die freie Energie eines Systems nimmt also bei allen von selbst verlaufenden Prozessen ab. Sie entspricht dem Arbeitsvorrat des Systems. Die Thermochemiker glaubten mit Unrecht, dafs dieser Arbeitsvorrat durch die Totalwärme dargestellt wird, in welchem Fall auch die Thomson'sche Regel gelten würde.

Zur Schätzung der elektromotorischen Kraft neuer galvanischer Kombinationen ist diese Regel übrigens ganz wohl anwendbar und besitzt deswegen eine gewisse praktische Bedeutung. Die Wärmetönung der entsprechenden Reaktion ist ja im allgemeinen aus direkten Messungen bekannt.

G. Meyers Konzentrationselement. Wie erwähnt, giebt 23070 P die gröfste Arbeit an, welche durch Umsetzung eines g-Äquivalentes in einem Element geleistet werden kann. Bisweilen kann man diese Arbeit A noch in anderer Weise messen. Es läfst sich dann aus der Gleichung

$$A = 23070\,P$$

die elektromotorische Kraft des betreffenden Elementes berechnen.

Ein solcher Fall ist von G. Meyer studiert worden. Derselbe benutzte ein Element von folgender Zusammensetzung:

Konzentriertes Amalgam eines Metalles *Me*.	Wässrige Lösung eines Salzes des Metalles *Me*. →	Verdünntes Amalgam des Metalles *Me*.

Untersucht wurden die Metalle Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Kupfer und Natrium. Geht nun ein Mol eines dieser Metalle vom konzentrierteren Amalgam von der Konzentration C_1 zum verdünnteren Amalgam von der Konzentration C_2 über, so beträgt nach Kap. 6 (S. 73) die geleistete Arbeit

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Wird die Arbeit in Grammkalorien gemessen, so ist $R = 1{,}99$. Ein solches Element, welches auf Konzentrationsverschiedenheiten beruht, heifst *Konzentrationselement.*

Wird nun die oben erwähnte Kombination zweier Amalgame durch einen Draht metallisch geschlossen, so fliefst ein elektrischer Strom durch die Lösung in Richtung des Pfeiles, wobei Metall aus dem konzentrierteren Amalgam in die Lösung geht, welche ihrerseits ebensoviel an das verdünntere Amalgam abgiebt. Das ganze Resultat des Prozesses besteht also darin, dafs gleichzeitig mit dem Transport von 96500 Coulomb, durch das Element ein g-Äquivalent des Metalls vom ersten zum zweiten Amalgam übergeführt wird; die Gesamtkonzentration der Lösung zwischen beiden ist unverändert geblieben.

Enthält ein g-Molekül n Äquivalente, so wird die gleiche Arbeit durch Überführung von $\frac{1}{n}$ g-Molekülen geleistet. Man gewinnt also allgemein die Arbeit:

$$A = 23070\, P = \frac{1}{n} RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Meyer verifizierte diesen Satz durch Messungen der elektromotorischen Kraft P. Daraus ermittelte er den Wert von n, und fand in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Tammann, Heycock, Neville u. a. die untersuchten Metalle einatomig.

Konzentrationselement von Helmholtz. Helmholtz betrachtete bei seinen theoretischen Untersuchungen (1877) auf diesem Gebiet eine Kombination von zwei verschieden konzentrierten, in Kontakt stehenden Kupfersulfatlösungen, mit darin

eintauchenden Kupferelektroden. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dafs die beiden Lösungen unendlich wenig in Bezug auf Konzentration verschieden sind, so dafs die Konzentration der einen mit C, diejenige der anderen mit $C + dC$ bezeichnet werden kann. Die Hittorf'sche Überführungszahl sei für Cu gleich m, also für SO_4 gleich $(1 - m)$. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden sei dV. Führen wir nun durch die Kombination

$$\overset{\text{verdünnt} \rightarrow \text{konzentriert}}{CuCu \mid CuSO_4 \mid CuSO_4 CuSO_4 \mid Cu}$$

2 . 96500 Coulomb (weil ein Mol zwei g-Äquivalenten von $CuSO_4$ entspricht), in der Pfeilrichtung, so wird danach die Konzentration durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$Cu \mid CuSO_4 \quad \begin{array}{l|l} (1-m)Cu & mCu \\ (1-m)SO_4 & mSO_4 \end{array} \quad CuSO_4 \mid CuCu$$

Durch die Trennungsfläche der beiden Lösungen sind in der Stromrichtung (von links nach rechts) m g-Ionen Cu, und in der entgegengesetzten Richtung $(1 - m)$ g-Ionen SO_4 gegangen. Aufserdem hat sich ein g-Ion Kupfer von der linken Elektrode aufgelöst, und auf der rechten niedergeschlagen. Diese letzte Veränderung ist mit keinem Aufwand von Arbeit verbunden, da sie nur in einem Transport von 63,6 g Kupfer von links nach rechts besteht (und die beiden Elektroden gleich hoch stehen — falls dies nicht einträfe, wäre doch die in Betracht zu ziehende Arbeit, welche in sogenannten Gravitationselementen zum Vorschein kommt, zu vernachlässigen).

Die hauptsächliche Veränderung besteht darin, dafs $(1-m)$ g-Mol. $CuSO_4$ aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung überführt worden sind. Die elektrische Arbeit beträgt:

$$dA = 2 \,.\, 23070\, dV \text{ cal}$$

oder im allgemeinen, wenn der benutzte Elektrolyt pro g-Mol. n g-Äquivalente enthält:

$$dA = n \,.\, 23070\, dV \text{ cal.}$$

Diese Arbeit kann man nun zur Herstellung der alten Konzentrationszustände benutzen, indem man eine so grofse Menge der verdünnten Lösung abscheidet, dafs sie $(1 - m)$ Mole $CuSO_4$ enthält, und dann Wasser teils von dieser Menge,

teils von der konzentrierten Lösung bei konstanter Temperatur abdampft, bis die alte Konzentration erreicht ist. Diese Menge Wasserdampf wird komprimiert, bis sie so konzentriert ist, wie der Wasserdampf über der verdünnten Lösung, und dann in dieselbe eingeprefst. Die einzige Arbeit, welche dabei zu leisten ist, geht zur Zusammendrückung des Wasserdampfes von dem niedrigeren Druck über die konzentriertere Lösung zu dem höheren über die verdünntere Lösung. Auf diese Weise führte Helmholtz seine Rechnung aus.

Etwas einfacher, aber in der Sache nur formell von Helmholtz' Behandlung abweichend, ist die Berechnung auf folgende Weise bei Benutzung von semipermeablen Membranen zu führen, die nur das Wasser aber nicht Salz hindurchlassen. Es sei die linke Lösung von der Konzentration C, dem osmotischen Druck π und dem Volumen $v = \frac{1}{c}$, in welchem 1 g-Mol. $CuSO_4$ gelöst ist, durch eine semipermeable Wand M_1 von der konzentrierteren Lösung, deren charakteristische Eigenschaften durch $C + dc$, $\pi + d\pi$ und $v - dv$ ausgedrückt sein mögen, getrennt. Eine andere semipermeable Membran M_2 trenne eine so grofse Menge der verdünnteren Lösung ab, dafs sie $(1 - m)$ g-Mol. $CuSO_4$ enthält, nach folgendem Schema:

verd. Lösung M_2 verd. Lösung M_1 konz. Lösung

$$| \; c, \pi, v \; | \; (1 - m) \; CuSO_4 \; | \; c + dc, \pi + d\pi, v - dv \; | \, .$$

Erst pressen wir durch M_2 nach links $(1-m) dv$ cm³ Wasser. Diese Pressung geschieht gegen einen osmotischen Überdruck, der von 0 auf $d\pi$ zunimmt, indem am Anfang die Konzentration im mittleren Gefäfs gleich derjenigen in dem linken, am Ende dagegen gleich derjenigen in dem rechten Gefäfs ist. Die entsprechende Arbeit ist

$$dA_1 = \frac{1}{2} d\pi \, dv \, . (1 - m)$$

oder, da der osmotische Druck π einer $CuSO_4$-Lösung durch die van't Hoff'sche Gleichung reguliert ist (vergl. S. 72):

$$\pi v = i RT \quad \text{oder} \quad \pi = RTci,$$

so wird:

$$dA_1 = \frac{1 - m}{2} dv \, d(RTci).$$

Nun nehmen wir M_1 weg und pressen von rechts nach links so viel Wasser, wie zuletzt zwischen M_2 und M_1 erhalten war, nämlich $(1-m)\ (v-dv)\ \mathrm{cm}^3$. Dazu ist eine Arbeit dA_2 erforderlich:

$$dA_2 = (1-m)\ (v-dv)\ d(RTci).$$

Da vorausgesetzt ist, dafs wir dv gegen v vernachlässigen können, so wird die ganze Arbeit ausgedrückt durch

$$dA_1 + dA_2 = (1-m)\,RT\,di = (1-m)\,RT\left\{di + i\frac{dc}{c}\right\},$$

indem $v = \frac{1}{c}$ eingeführt wird.

Nun mufs $dA = dA_1 + dA_2$ sein. Folglich wird

$$dV = \frac{RT}{n\,.\,23070}\cdot 1 - m\,di \text{ Volt.}$$

Wir können uns nun mehrere Lösungen nacheinander geschichtet denken, so dafs eine endliche Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_1$ zwischen den beiden äufsersten besteht. Die totale elektromotorische Kraft V zwischen den äufsersten ist gleich der Summe aller dV zwischen zwei nebeneinanderliegenden, folglich:

$$V = \frac{RT}{n\,.\,23070}\left\{\int_{c_0}^{c_1}(1-m)\,di + \int_{c_0}^{c_1}(1-m)\,i\,d\log_{\text{nat.}} c\right\}\text{Volt.}$$

Wenn wir ein Konzentrationselement von folgender Zusammensetzung gehabt hätten:

verd. Lösung ← konz. Lösung

Ag AgCl AgCl | KCl | KCl KCl | AgCl Ag Ag,

wo also die unpolarisierbaren Elektroden der zweiten Art gewesen wären, und $n\,.\,96500$ Coulomb in der Richtung des Pfeiles hindurchgeleitet hätten, so würden wir folgendes Resultat erhalten haben

$$Ag\,Ag\,Ag\,Cl \mid KCl \quad \begin{matrix} mK \\ mCl \end{matrix}\left|\begin{matrix}(1-m)K \\ (1-m)Cl\end{matrix}\right. \quad KCl \mid AgCl\,AgCl\,Ag.$$

Die hauptsächliche Wirkung wäre in diesem Fall, dafs m g-Moleküle des Salzes von der konzentrierten in die verdünnte Lösung herübertransportiert wären. In ähnlicher Weise

wie oben berechnet man für die elektromotorische Kraft folgenden Ausdruck:

$$V = \frac{RT}{n \cdot 23070} \left\{ \int_{c_0}^{c_1} m\,d\,i + \int_{c_0}^{c_1} m\,i\,d \log_{\text{nat.}} c \right\} \text{Volt.}$$

In dem erwähnten Beispiel (für KCl) ist $n = 1$. Bei Konzentrations-Elementen mit unpolarisierbaren Elektroden der zweiten Art strebt die elektromotorische Kraft den Strom durch die Flüssigkeit von der konzentrierten zur verdünnten Lösung zu treiben, bei Elementen mit unpolarisierbaren Elektroden der ersten Art ist die Richtung umgekehrt. (Es wird dabei vorausgesetzt, dafs m ein echter Bruch ist, was im allgemeinen zutrifft.) (Vergl. S. 131 und 136.)

Elemente der letzten Art sind in jüngster Zeit mit grofser Genauigkeit von Jahn untersucht worden. Die Flüssigkeiten waren dabei verdünnte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorwasserstoff. In diesem Fall kann man in grofser Annäherung nach den Untersuchungen von Loomis und Hausrath $i = 1 + \alpha$ setzen, wobei α den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrad darstellt. In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse ($E_{\text{beob.}}$) Jahns mit den so berechneten Werten ($E_{\text{ber.}}$) zusammengestellt. Die Werte μ_1 und μ_2 geben die Konzentration der verwendeten Lösungen in g-Mol. pro Liter an.

Elektrolyt	μ_1	μ_2	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	Differenz
KCl	0,03349	0,00167	0,07028	0,07173	— 2,0%
"	0,01669	"	0,05424	0,05539	— 2,1
"	0,01114	"	0,04497	0,04579	— 1,8
"	0,00833	"	0,03844	0,03885	— 1,1
"	0,00670	"	0,03330	0,03364	— 1,0
"	0,00557	"	0,02895	0,02920	— 0,9
HCl	0,03342	0,001665	0,11955	0,12122	— 1,4
"	0,01665	"	0,09235	0,09334	— 1,1
"	0,01113	"	0,07664	0,07710	— 0,6
"	0,00831	"	0,06487	0,06534	— 0,7
"	0,00669	"	0,05614	0,05652	— 0,7
"	0,00556	"	0,04884	0,04906	— 0,4
$NaCl$	0,03344	0,001674	0,05614	0,05679	— 1,1
"	0,01673	"	0,04360	0,04395	— 0,8
"	0,01117	"	0,03608	0,03636	— 0,8
"	0,00836	"	0,03073	0,03089	— 0,5
"	0,00669	"	0,02652	0,02663	— 0,4

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist sehr befriedigend. Die beobachteten Werte sind immer etwas geringer (im Mittel um etwa 1 Prozent), was einen konstanten Versuchsfehler anzudeuten scheint.

Die oben gegebenen Formeln für V sind vollkommen exakt, sie sind aber etwas unbequem, weil sie nicht direkt integrabel sind. Sie werden es, wenn man sie als konstant und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{g^r}{c-g} = \text{konst}$$

annimmt, wobei r die Anzahl der in eine Molekel des Salzes eingehenden Ionen bezeichnet und g/c den Dissociationsgrad bedeutet. Man erhält dann:

$$i = 1 + (r-1)\,g/c$$

$$\frac{d(ci)}{c} = \frac{d\,(c + (r-1)\,g)}{c} = \frac{dc + (r-1)\,dg}{c}.$$

Weiter erhält man durch Differentiation der Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{rg^{r-1}dg}{c-g} - \frac{g^r}{(c-g)^2}\,d\,(c-g) = 0$$

$$r\,(c-g)\,dg = g\,dc - g\,dg$$

$$\frac{rc\,dg}{g} = dc + (r-1)\,dg$$

$$\frac{d\,(ci)}{c} = \frac{r\,dg}{g},$$

woraus folgt:

$$V_1 = \frac{RT \,.\, 2{,}3025}{n\; 23070} \,.\, r \,.\, (1-m) \log \frac{g_1}{g_0},$$

$$V_2 = \frac{RT \,.\, 2{,}3025}{n \,.\, 23070} \,.\, r \,.\, m \,.\, \log \frac{g_1}{g_0},$$

wo V_1 für Konzentrationselemente mit unpolarisierbaren Elektroden der ersten, V_2 für solche mit unpolarisierbaren Elektroden der zweiten Art gilt, log bedeutet gewöhnliche Logarithmen. Anstatt 2,3025 : 23070 kann man ohne nennenswerten Fehler 10^{-4} setzen. Diese Formeln, welche für Berechnungen sehr bequem sind, stimmen mit denjenigen von

Nernst überein. g ist das Produkt von Konzentration und Dissociationsgrad, also ein Maſs der Konzentration der Ionen. Für Elektrolyte, die aus zwei einwertigen Ionen zusammengesetzt sind, wird $r = 2$, $n = 1$. Die meisten bisher ausgeführten Bestimmungen sind mit solchen Elektrolyten ausgeführt.

Nernsts Berechnung der elektromotorischen Kraft an der Trennungsfläche zwischen zwei Lösungen desselben Salzes. Wir beginnen mit Salzen, die aus zwei einwertigen Ionen bestehen. Angenommen, es grenzen zwei Lösungen, in welchen jede der beiden Ionenarten den osmotischen Druck p_1 bezw. p_2 besitzt (Fig. 41), aneinander. Wir wollen dann die Arbeit ausrechnen, welche notwendig ist, um die Elektricitätsmenge 96500 Coulomb durch die Grenzfläche G zu bewegen; diese Arbeit entspricht der elektromotorischen Kraft an der Grenzfläche. Das Kation K besitze die Wanderungsgeschwindigkeit u, das Anion A die Wanderungsgeschwindigkeit v, dann gehen $\frac{u}{v+u}$ Äquivalente K durch die Berührungsebene nach rechts, und $\frac{v}{u+v}$ Äquivalente A nach links. Die Arbeit, welche geleistet wird, beträgt für die Kationen, in Wärmeeinheiten ausgedrückt:

Fig. 41.

$$W_K = 1{,}99\, T \frac{u}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Für die Anionen erhält man die Arbeit:

$$W_A = 1{,}99\, T \frac{v}{u+v} \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Die gesamte Arbeit muſs gleich sein mit $23070\,\pi$, wo π die gesuchte Potentialdifferenz bei G (in Volt ausgedrückt) darstellt. Also ist

$$23070\,\pi = W_K + W_A = 1{,}99\, T \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

oder

$$\pi = 86\, T \,.\, 10^{-6} \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2} = 1{,}99 \,.\, 10^{-4}\, T \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Diese elektromotorischen Kräfte treten zu Tage in den

Flüssigkeitselementen, in welchen die Elektroden so angeordnet sind, dafs keine resultierenden elektromotorischen Kräfte zwischen den Metallen und Flüssigkeiten übrig bleiben.

So heben sich z. B. im Element

$Hg | HgCl | 0{,}1\ KCl | 0{,}01\ KCl | 0{,}01\ HCl | 0{,}1\ HCl | 0{,}1\ KCl | HgCl | Hg$

die zwei äufsersten elektromotorischen Kräfte auf, da sie gleich und in entgegengesetzter Richtung wirken.

Aufserdem mufs $0{,}1\ HCl \mid 0{,}1\ KCl$ gleich sein mit $0{,}01\ KCl \mid 0{,}01\ HCl$, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen, da die elektromotorische Kraft stets auf dem Verhältnis der Konzentrationen der zwei Lösungen beruht, und nicht auf dem absoluten Wert derselben. Es bleiben somit nur die elektromotorischen Kräfte übrig

$0{,}1\ KCl \mid 0{,}01\ KCl$ und $0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ HCl$,

welche nach den obigen Formeln berechnet werden können. Nernst hat eine Anzahl Messungen an diesen Elementen ausgeführt, wovon wir unten einige Beispiele geben. Die Versuche sind bei 18° ausgeführt und man erhält in diesem Fall

$$\pi = 86 \,.\, T \,.\, 10^{-2} \left\{\frac{u - v}{u + v} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}\right\} \ln 10,$$

woraus sich ergiebt:

$$\pi = 5{,}78 \,.\, 10^{-6} \left\{\frac{u - v}{u + v} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}\right\}.$$

Elektrolyte	$\frac{u - v}{u + v} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1}$	π beob.	π ber.
KCl, $NaCl$	+ 0,237	0,0111	0,0137
KCl, $LiCl$	0,366	0,0183	0,0211
KCl, NH_4Cl	0,019	0,0004	0,0011
NH_4Cl, $NaCl$	0,218	0,0098	0,0126
KCl, HCl	— 0,688	— 0,0357	— 0.0397
KCl, HNO_3	— 0,719	— 0,0378	— 0,0414
KCl, $HO_3SC_6H_{11}$	— 0,902	— 0,0469	— 0,0520

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, sind alle berechneten Werte ungefähr 12% gröfser als die beobachteten. Eine Abweichung von etwa 5% läfst sich durch die unvollständige Dissociation erklären, der Rest beruht auf noch nicht ermittelten

Ursachen. Für einige Silbersalze sind die Abweichungen noch gröfser, so dafs 0,0214 bezw. 0,0146 Volt beobachtet wurden, während die Berechnungen 0,0109 und 0,008 ergaben.

Besteht obige Kombination aus mehrwertigen (n-wertigen) Ionen, so mufs man für jedes Mol $n \,.\, 96500$ Coulomb durch das Element schicken, und man erhält folglich die elektrische Arbeit:

$$n\, 23070\, \pi = 1{,}99\; T \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Demzufolge geht n in den Nenner der Schlufsformel ein, welche dann lautet:

$$\pi = \frac{1{,}99}{n} \,.\, 10^{-4} \,.\, T \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Nernsts Berechnung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationselementen. Wir wollen jetzt die Helmholtz'sche Kombination betrachten:

$$\underset{}{Cu} \mid \underset{p_2}{CuSO_4} \text{ verdünnt} \overset{\rightarrow}{\mid} \underset{p_1}{CuSO_4} \text{ konzentriert} \mid Cu.$$

Geht durch dieses Element ein Strom in der Richtung des Pfeiles, so ruft er folgende Veränderungen hervor:

1) an der Grenzfläche 1 (zwischen Cu und $CuSO_4$ verd.) wird an der Elektrode ein g-Ion (63,6 g) Cu aufgelöst und geht vom metallischen in den Ionenzustand über;

2) an der Grenzfläche 2 (zwischen beiden Lösungen) erfolgen genau die gleichen Vorgänge wie in dem vorher besprochenen Fall, und

3) an der Grenzfläche 3 geht ein g-Ion Cu aus der Lösung, in welcher es im Ionenzustand war, in den metallischen Zustand über.

Das Endresultat der Prozesse 1 und 3 ist, dafs ein g-Ion Cu von der konzentrierten zur verdünnten Lösung befördert wird. Mifst man die dabei zu gewinnende Arbeit in g-Kalorien, so ergiebt sich die entsprechende elektromotorische Kraft aus der Gleichung:

$$23070 \,.\, n \,.\, \pi = 1{,}99\; T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

oder

$$\pi = \frac{1{,}99\, T \,.\, 10^{-4}}{n} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Dazu kommt der Vorgang 2, welcher dem vorher (S. 207) beschriebenen analog ist, aber in umgekehrter Richtung verläuft; das Kation K bewegte sich im vorigen Fall aus der Lösung vom Druck (osmotischen Druck in Bezug auf das Kation) p_1 zur Lösung vom Druck p_2; hier findet die umgekehrte Bewegung statt, und es giebt also dieser Teil des Vorgangs Anlafs zu der elektromotorischen Kraft

$$\pi_1 = \frac{1{,}99\, T \,.\, 10^{-4}}{n} \frac{v - u}{v + u} \,.\, \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Addiert man π und π_1, so erhält man die totale elektromotorische Kraft P:

$$P = \pi + \pi_1 = \frac{1{,}99\, T \,.\, 10^{-4}}{n} \frac{2v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Die Richtung des Stromes geht stets von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, da auf diese Weise die Konzentrationsdifferenz ausgeglichen wird.

An Stelle eines solchen Elementes mit ***unpolarisierbaren Elektroden erster Art****) können wir ein Element mit ***unpolarisierbaren Elektroden zweiter Art*** betrachten, etwa die Kombination

$$Hg \mid HgCl \mid 0{,}01\ \overrightarrow{HCl} \mid 0{,}1\ HCl \mid HgCl \mid Hg.$$

Schickt man durch dieses Element die Elektricitätsmenge 96500 n Coulomb (n ist hier $= 1$, da der Elektrolyt HCl aus einwertigen Ionen besteht) in der Richtung des Pfeiles, d. h. von der verdünnten zur konzentrierten Lösung, so treten folgende Veränderungen ein:

1) ein g-Äquivalent Hg verbindet sich mit einem Äquivalent Cl aus dem Kalomel zu $HgCl$;

2) das dadurch aus dem Kalomel frei gewordene Äqui-

---

*) Unter unpolarisierbaren Elektroden erster Art versteht man Metalle, welche sich in ungesättigten Lösungen ihrer Salze befinden; Elektroden zweiter Art sind Metalle in Lösungen ihrer Salze, welche durch Anwesenheit des überschüssigen festen Salzes auf dem Zustand der Sättigung erhalten werden.

valent *Hg* vereinigt sich mit einem Äquivalent *Cl* aus der 0,01 norm. *HCl*-Lösung. Letztere verliert somit ein g-Ion Chlor;

3) an der Berührungsfläche der konzentrierten und verdünnten Lösung spielt sich derselbe Prozefs wie im oben angeführten Beispiel ab;

4) ein g-Äquivalent *H* aus der 0,1 norm. *HCl*-Lösung verbindet sich mit einem Äquivalent *Cl* aus dem angrenzenden Kalomel und bildet ein g-Molekül *HCl*. Die Konzentration letzterer Lösung wird also dadurch erhöht;

5) das durch den eben erwähnten Vorgang frei gewordene Äquivalent *Hg* wird an der Quecksilberelektrode ausgeschieden.

Das Resultat ist also folgendes:

Durch die Vorgänge 1 und 5 verliert die linke und gewinnt die rechte Seite (im obigen Schema) ein g-Ion *Hg*. Das alte Gleichgewicht kann wieder hergestellt werden, indem man dieselbe Quecksilbermenge von rechts nach links zurückfliefsen läfst, wozu keine Arbeit verbraucht wird. Dieser Teil des Prozesses kann also keine elektromotorische Kraft veranlassen.

Durch die Prozesse 2 und 4 wird ein g-Ion Chlor von der verdünnten zu der konzentrierten Lösung gebracht.

Dieser Vorgang ist also dem bei unpolarisierbaren Elektroden erster Ordnung eintretenden gerade entgegengesetzt, und es tritt deswegen auch dieselbe elektromotorische Kraft π auf, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Aufserdem erhalten wir durch den Vorgang 3, an der Berührungsfläche, die gleiche elektromotorische Kraft wie im vorigen Fall. Die gesamte elektromotorische Kraft P_1 wird also:

$$P_1 = \pi + \pi_1 = -\frac{1{,}99\, T \,.\, 10^{-4}}{n} \frac{2u}{u+v} \,.\, \log \frac{p_1}{p_1}.$$

Das Minuszeichen giebt an, dafs die elektromotorische Kraft strebt, die Elektricität in der entgegengesetzten Richtung zu der bei der Herleitung der Formel angenommenen zu treiben, d. h. die Elektricität geht durch das besprochene Element von der konzentrierten zur verdünnten Lösung.

Experimentelle Bestätigung der Theorie. Helmholtz hielt sich bei seinen Untersuchungen über Konzentrationselemente ausschliefslich an Kombinationen mit unpolarisierbaren Elektroden erster Ordnung. Seine Resultate wurden durch Moser

und Miesler experimentell bestätigt. Ähnliche Versuche wurden später von Nernst ausgeführt. Letzterer fand für das Element

$$Ag \mid 0{,}1\ AgNO_3 \mid 0{,}01\ AgNO_3 \mid Ag$$

eine elektromotorische Kraft von 0,055 Volt bei 18°, während sich aus der Theorie ergiebt, wenn $T = 291$, $u = 55{,}0$, $v = 61{,}8$, (vergl. S. 136) gesetzt wird:

$$\pi = 1{,}99 \times 291 \cdot \frac{2 \times 61{,}8}{55{,}0 + 61{,}8} \cdot 10^{-4} \log 10$$

$$= 1{,}99 \times 291 \times 1{,}058 \times 10^{-4} = 0{,}0613 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung befriedigt. Da nun die Dissociation in Wirklichkeit nicht, wie vorausgesetzt wurde, vollständig ist, so kann man versuchen, eine Korrektion zum Ausgleich des hierdurch veranlafsten Fehlers einzuführen. Die Berechnung ergiebt dann den Wert 0,0574 Volt.

Eine viel gröfsere Anzahl von Messungen hat Nernst an Elementen ausgeführt, welche in Bezug auf das Anion reversibel sind, also unpolarisierbare Elektroden zweiter Ordnung enthalten. Seine Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben, wo c und c_1 die Normalität der konzentrierten und der verdünnten Lösung bedeuten, $\varepsilon_{beob.}$ die beobachtete und $\varepsilon_{ber._2}$ die nach Nernsts Formel berechnete elektromotorische Kraft:

Elektrolyt	μ_1	μ_2	$\varepsilon_{beob.}$	$\varepsilon_{ber._1}$	$\varepsilon_{ber._2}$
HCl	0,105	0,0180	0,0710	0,0717	0,0736
HCl	0,10	0,01	0,0926	0,0939	0,0962
HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0917	0,0940
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0542	0,0565
$NaCl$	0,125	0,0125	0,0402	0,0408	0,0429
$LiCl$	0,10	0,01	0,0354	0,0336	0,0355
NH_4Cl	0,10	0,01	0,0546	0,0531	0,0554
$NaBr$	0,125	0,0125	0,0417	0,0404	0,0425
$NaOH$	0,235	0,030	0,0178	0,0183	0,0188

Bei der Berechnung von $\varepsilon_{ber._1}$ hat Nernst in Betracht gezogen, dafs die Dissociation nicht vollständig ist, und hat das Verhältnis zwischen den osmotischen Drucken der beiden Lösungen dem Verhältnis ihrer Leitfähigkeiten, nicht demjenigen ihrer Konzentrationen gleich gesetzt. Die so berechneten Werte stimmen wirklich sehr gut mit den von Nernst direkt beobachteten.

Die Wirksamkeit der Konzentrationselemente kann leicht anschaulich gemacht werden; am einfachsten geschieht dies durch einen von Bucholz (1804) ausgeführten Versuch. Man füllt eine starke Lösung von Zinnchlorür in ein cylindrisches Glas (Schicht *b* in Fig. 42) und bedeckt diese mit Wasser (Schicht *a*). In die Flüssigkeiten wird ein Zinnstab getaucht. Es entsteht ein Strom, welcher vom unteren Ende durch den Zinnstab aufwärts geht, diesen am oberen Ende, bei *a* also, auflöst, und an ihm bei *b* Krystalle (Dendriten) von Zinn abscheidet. Nach einigen Stunden ist der Versuch beendigt.

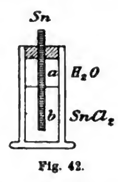


Fig. 42.

Eine andere Art von Konzentrationselementen hat v. Türin zur Untersuchung vorgeschlagen. Dieselben sollten die Zusammensetzung besitzen:

$$\text{Quecksilber} \mid \overrightarrow{\text{Quecksilbersalz}} \text{ in Lösung} \mid \text{Amalgam.}$$

Damit nun das Quecksilber nicht das im Amalgam gelöste Metall austreiben kann, mufs dieses „edler“ sein als das Quecksilber, beispielsweise Gold. Das Quecksilber wird in dieser Anordnung von links durch die Flüssigkeit nach rechts transportiert. Es entspricht dies vollkommen einer Destillation von reinem Quecksilber zum Amalgam, dessen Dampfdruck ja geringer sein mufs. Die elektromotorische Kraft ist offenbar proportional mit der Dampfdruckerniedrigung, und diese wiederum proportional mit dem Quotienten n/N, wo n die Anzahl gelöster Moleküle, und N die Anzahl der lösenden (Quecksilber-)Moleküle bedeutet. Man kann also nach dieser Methode das Molekulargewicht des gelösten Metalles bestimmen, indem man die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes mifst. (Vergl. Meyers Konzentrationselement S. 200).

Lösungsdruck der Metalle. Bei den Konzentrationselementen haben wir drei elektromotorische Kräfte, welche an den drei Kontaktstellen wirken. Für die eine derselben, nämlich die zwischen der konzentrierten und der verdünnten Lösung, deduzierte Nernst (vergl. S. 207) den Ausdruck:

$$\pi_1 = \frac{1{,}99 \,.\, 10^{-4}}{n} T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2},$$

wo p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der beiden Lösungen bedeuten, u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten, und n die Wertigkeit der Ionen. Für die beiden anderen elektromotorischen Kräfte wurde der Ausdruck erhalten (vergl. S. 209)

$$\pi = \pi_0 + \pi_2 = 1{,}99 \,.\, 10^{-4}\, T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Es wäre nun von Interesse, jede dieser beiden elektromotorischen Kräfte, z. B. zwischen Cu und $CuSO_4$ verd., und zwischen Cu und $CuSO_4$ konz. einzeln kennen zu lernen, nicht nur, wie durch obige Formel möglich ist, ihre Differenz.

Um eine Analogie mit den übrigen Formeln zu erzielen, hat man der obigen Gleichung die Form zu geben:

$$\pi_0 + \pi_2 = 1{,}99 \,.\, 10^{-4}\, T \log \frac{P}{p_2} - 1{,}99 \,.\, 10^{-4}\, T \log \frac{P}{p_1}.$$

Das Glied, welches den Ausdruck $\log \frac{P}{p_2}$ enthält, giebt dann die elektromotorische Kraft zwischen Cu und $CuSO_4$ verd. an, das andere diejenige zwischen Cu und $CuSO_4$ konz.

Zur Erklärung einer derartigen Formel führte Nernst (vergl. S. 209) folgende Anschauungsweise ein, welche später von Ostwald weiter ausgebildet wurde.

Haben wir einen Körper, z. B. Zucker, in Kontakt mit einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, so löst sich der Körper in der Flüssigkeit, bis die Lösung gesättigt ist. Dieser Vorgang entspricht vollkommen der Verdampfung einer Flüssigkeit, welche so lange stattfindet, bis der Dampfraum über ihr gesättigt ist, wobei der Dampf einen gewissen Druck, seinen Maximaldruck bei der betreffenden Temperatur, besitzt.

Wegen dieser Analogie nennt man den osmotischen (Partial-)Druck, welchen die gesättigte Lösung des Rohrzuckers ausübt, die Lösungstension oder den Lösungsdruck des Rohrzuckers bei der betreffenden Temperatur (nach van't Hoffs Gesetz).

Gehen wir nun zu den Metallen über, so gehen diese, z. B. Zink in Schwefelsäure, nicht für sich allein in neutralem Zustand in Lösung, sondern sie streben als Ionen in die Lösung zu treten. Es erscheint natürlich, sich vorzustellen, daſs dieser Übertritt erfolgt, bis die Ionen in der Flüssigkeit eine gewisse Konzentration, und damit einen gewissen osmotischen Druck

erreichen, welcher als *elektrolytischer Lösungsdruck* bezeichnet wird.

Wir wollen denselben mit P bezeichnen. Angenommen, es gehe ein g-Ion (65 g) Zink in Ionenform in eine Lösung über, deren Zinkionen den osmotischen Druck p besitzen, so können wir diesen Prozefs in der Weise reversibel leiten, dafs zuerst Zink beim konstanten Druck P gelöst wird, wobei keine Arbeit verrichtet wird, ganz wie wenn Wasser in einem geschlossenen Gefäfs verdampft und dafs die Zinkionen sich hierauf vom Druck P zum Druck p isotherm ausdehnen, unter Leistung der Arbeit:

$$\int_P^p p\,dv = RT\int_P^p \frac{dv}{v} = -RT\int_P^p \frac{dp}{p} = -RT \ln \frac{p}{P}.$$

Die gesamte Arbeit wird also:

$$RT \ln \frac{P}{p}.$$

Die elektrische Arbeit, welche hieraus gewonnen werden kann, ist $n\,96500 \,.\, \pi_0$, wo π_0 die elektromotorische Kraft an der Kontaktstelle bedeutet; also wird, wenn $p = p_2$ (vergl. S. 207)

$$\pi_0 = \frac{RT}{n\,96500} \ln \frac{P}{p} = \frac{86\,.\,T\,.\,10^{-6}}{n} \ln \frac{P}{p_2}.$$

Dies gilt für denjenigen Pol, an welchem sich das Zink auflöst, am andern Pol (wo $p = p_1$) tritt eine elektromotorische Kraft π_2 in entgegengesetzter Richtung auf, welche folglich entgegengesetztes Zeichen erhält. Es ist

$$\pi_2 = -\frac{86\,.\,T\,.\,10^{-6}}{n} \ln \frac{P}{p_1}.$$

Die Summe von π_0 und π_2 wird:

$$\pi_0 + \pi_2 = \frac{86\,.\,T\,.\,10^{-6}}{n} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1{,}99\,.\,10^{-4}\,T}{n} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Dies ist derselbe Ausdruck, welchen wir oben gefunden haben.

Formel von Planck. Nernst leitete nur den Ausdruck für die elektromotorische Kraft an einer Kontaktstelle ab, wo zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben Elektrolyten einander berühren. Es erübrigt nun noch die von Planck ge-

gebene Lösung des allgemeinen Problems zu erwähnen, wie grofs die elektromotorische Kraft an einer Kontaktstelle ist, in welcher zwei beliebige elektrolytische Lösungen einander berühren. Wenn

$U = up + u_1 p_1 + u_2 p_2 + \ldots$ und $V = vq + v_1 q_1 + v_2 q_2 + \ldots$,

wo u, u_1, u_2 etc. die Überführungszahlen der positiven Ionen bedeuten, v, v_1, v_2 diejenigen der negativen Ionen, ferner p, p_1, p_2 etc. und q, q_1, q_2 die osmotischen Drucke dieser Ionen, und c die Totalkonzentrationen aller positiven, und daher auch aller negativen Ionen; soweit, wie angenommen wurde, alle Ionen einwertig sind, hat man die Ausdrücke U_1 und U_2, V_1 und V_2, sowie c_1 und c_2 zu bilden, welche für jede der beiden in Kontakt stehenden Lösungen gilt.

Planck fand für die elektromotorische Kraft einer solchen Kontaktstelle den Ausdruck:

$$\pi = 1{,}99 \, . \, 10^{-4} \, T \log \xi,$$

wo ξ durch die Gleichung gegeben ist:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Für den Fall, dafs man zwei Lösungen desselben Elektrolyten untersucht, wird:

$$U_1 = uc_1; \quad U_2 = uc_2; \quad V_1 = vc_1; \quad V_2 = vc_2,$$

und man erhält, durch Einführung dieser Werte in die Gleichung von Planck, die Nernst'sche Formel (vergl. S. 207)

$$\pi = 1{,}99 \; 10^{-4} \, T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Eine andere Vereinfachung tritt ein, wenn $c_1 = c_2$, d. h. wenn die Totalkonzentrationen auf beiden Seiten der Berührungsfläche gleich sind. In diesem Fall erhält man:

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}$$

und

$$\pi = 1{,}99 \, . \, 10^{-4} \, T \ln \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}.$$

Für zwei Lösungen je eines Elektrolyten wird $U_1 = up$, $U_2 = u_1 p$, $V_1 = vp$ und $V_2 = v_1 p$. Verschiedene solcher Kombinationen hat Nernst untersucht und folgende Resultate beobachtet, welche unten neben den nach Plancks Formel berechneten Werten stehen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr gut:

Lösungen	$\pi_{beob.}$	$\pi_{ber.}$
HCl, KCl	0,0285	0,0282
HCl, $NaCl$	0,0350	0,0334
HCl, $LiCl$	0,0400	0,0358
KCl, $NaCl$	0,0040	0,0052
KCl, $LiCl$	0,0069	0,0077
$NaCl$, $LiCl$	0,0027	0,0024

Ähnliche, später von Negbaur ausgeführte Versuche schliefsen sich gleichfalls der Theorie gut an.

14. Kapitel.

Potentialdifferenz zwischen zwei Körpern.

Elektrische Doppelschicht. Taucht man eine Zinkplatte in eine Zinksulfatlösung ein, so sucht das Zink, falls der osmotische Druck p der Zinkionen kleiner ist, als der elektrolytische Lösungsdruck P des Metalls, mehr Ionen in die Lösung zu schicken.

Durch diese positiv geladenen Zinkionen wird die Lösung positiv geladen, während die vorher neutrale Zinkplatte nun negativ wird. An der Übergangsfläche bildet sich eine stark geladene Doppelschicht aus, etwa wie auf einer Franklin'schen Tafel, deren eine Belegung aus dem negativ geladenen Zink besteht, die andere aus den positiv geladenen Ionen im Zinksulfat.

Haben wir hingegen ein Metall, dessen elektrolytischer Lösungsdruck P geringer ist, als der osmotische Druck p der entsprechenden Kationen in der Salzlösung, etwa Kupfer in Kupfersulfatlösung, so werden einige positive Ionen auf dem Metall ausgefällt, das dadurch positiv wird, während die Lösung negativ geladen zurückbleibt. Die beiden Teile der Franklin'schen Tafel sind dann einerseits das positive Metall, und andererseits die Lösung, welche durch den Überschuſs an negativen Ionen negativ geladen ist. Derartige geladene Kontaktstellen hat Helmholtz *Doppelschichten* genannt.

Je geringer im vorigen Fall der osmotische Druck der Zinkionen in der Lösung ist, desto mehr Ionen müssen offenbar bei Berührung mit dem Metall in Lösung gehen, und desto stärker wird die negative Ladung des Zinks. Hat die Ladung eine gewisse Stärke erreicht, so hört die weitere Auflösung von Zink auf, und zwar ist dies dann der Fall, wenn die Potentialdifferenz zufolge der Ladungen den vorher berechneten Wert π_0

$$\pi_0 = \frac{86 \cdot 10^{-6}}{n} \ln \frac{P}{p}$$

erreicht, bei welchem der Lösungsdruck des Metalls genau so grofs ist, wie der osmotische Druck der Kationen.

Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit. Herrscht zwischen den Belegungen zweier Kondensatorplatten von der Oberfläche S und dem Abstand d, wenn der Isolator Lichtäther ist, die Potentialdifferenz V, so gilt für die auf dem Kondensator befindliche Elektricitätsmenge q das Gesetz:

$$q = \frac{VS}{4\pi d}.$$

Kennt man nun q, V und S für eine Platte, welche in einem Elektrolyten polarisiert wird, so kann leicht d berechnet werden, d. h. der Abstand zwischen der polarisierten Platte und der zunächst liegenden Schicht Ionen. So hat z. B. Helmholtz den Abstand bei polarisiertem Platin zu 0,4 bis $0{,}8 \times 10^{-7}$ cm berechnet, was ungefähr den molekularen Dimensionen entspricht.

Wendet man nun ein flüssiges Metall an, am einfachsten Quecksilber, so macht sich an demselben die Oberflächenspannung geltend, oder, mit anderen Worten, die Grenzfläche zwischen Quecksilber und einem damit in Berührung befindlichen Elektrolyten sucht sich zu verkleinern. Ist die Kontaktfläche geladen, so sucht die Elektricität in entgegengesetzter Weise zu wirken. Dieselbe strebt nämlich sich so weit als möglich auszubreiten, und sucht, da sie an die Grenzfläche gebunden ist, dieselbe zu vergröfsern. Hat man also eine solche Doppelschicht zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten, so ist die beobachtete Oberflächenspannung, d. h. die Kraft, womit die Oberfläche sich zu verkleinern strebt, bestimmt durch die natürliche Oberflächenspannung des Metalls, vermindert um die Kraft, mit welcher die elektrische Ladung die Oberfläche auszudehnen sucht. Letztere wächst mit der Gröfse der Ladung.

— Elektrolyt
+ Hg

Fig. 43.

Kapillarelektrometer. Um die Änderungen der Oberflächenspannung zu beobachten, füllt man Quecksilber in eine Röhre, welche in eine kapillare, schwach konische Spitze R endigt, und läfst auf den Inhalt dieser Spitze den Druck der

Quecksilbersäule wirken; siehe Fig. 44. Die untere Grenzfläche des Quecksilbers steht in Berührung mit der in Bezug auf Hg_2SO_4 gesättigten Schwefelsäure des Gefäfses K, auf dessen Boden sich unter der Schwefelsäurelösung eine Schicht Quecksilber befindet. Ändert sich nun die Ladung an der Grenzfläche zwischen Metall und Schwefelsäure durch die Einführung einer Potentialdifferenz (elektromotorischen Kraft) bei P, so ändert sich gleichzeitig auch die Oberflächenspannung. Wird dieselbe verkleinert, so sinkt das Quecksilber in R, nimmt sie zu, so steigt das Quecksilber, was durch ein Mikroskop M beobachtet werden kann. Ein solches Instrument, das Kapillarelektrometer genannt wird, wurde zuerst von Lippmann konstruiert. Dasselbe kann offenbar angewandt werden um zu ermitteln, wann eine Potentialdifferenz den Wert Null erreicht, also um Potentialdifferenzen miteinander zu vergleichen. Man pflegt diesem als Nullinstrument sehr vielfach benutzten Apparat nebenstehende Form (Fig. 45) zu geben.

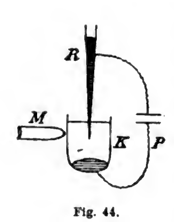
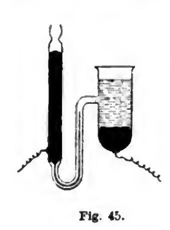


Fig. 44.


Fig. 45.

Zu Anfang des Versuchs sei $P = 0$; wird P später so geändert, dafs das Quecksilber in der Röhre R negativ geladen wird, so steigt das Quecksilber in derselben, d. h. die Oberflächenspannung nimmt zu. Dies kann nur darauf beruhen, dafs die ursprüngliche Ladung des Quecksilbers vermindert wurde, dafs also diese positiv war. In Berührung mit Schwefelsäure ladet sich also Quecksilber positiv, Schwefelsäure negativ.

Ladet man nun die Kontaktstelle mit immer gröfseren und gröfseren elektromotorischen Kräften, welche dem Quecksilber negative Elektricität zuführen, so steigt die Oberflächenspannung dieses Metalls immer mehr an, bis die Ladung der Doppelschicht gleich Null geworden ist. Wird diese Grenze überschritten, so erhält das Quecksilber eine negative Ladung, während die Schwefelsäure positiv wird. Dies trifft ein, wenn P ungefähr 1 Volt beträgt. Quecksilber in natürlichem Zustand nimmt also in Berührung mit Schwefelsäure gegen letztere

eine Potentialdifferenz von etwa 1 Volt an, wobei das Quecksilber positiv, die Säure negativ geladen wird.

Zu ungefähr den gleichen Resultaten kam A. König durch die Untersuchung der Krümmung von Quecksilbertropfen in Schwefelsäure, eine Methode, welche ebenfalls gestattet die Oberflächenspannung zu messen. Indessen ist diese Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung nicht besonders scharf, wie überhaupt die Maxima und Minima im allgemeinen abgeplattet sind.

Tropfelektroden. Helmholtz zog hieraus einen Schlufs, welcher zur Konstruktion der sogenannten Tropfelektroden Anlafs gab. Angenommen, wir haben eine Quecksilbermasse, welche man durch eine feine Röhre in einen Elektrolyten ausströmen läfst. Ist nun das Quecksilber positiv geladen, so wird beim Ausfliefsen die Berührungsfläche vergröfsert, und die Ladung wird kleiner. Letzteres unter der Voraussetzung, dafs keine neuen Quecksilberionen aus der Lösung, welche bei der Berührung mit dem Metall immer etwas Quecksilbersalz enthält, in das Quecksilber übergehen, und die Quecksilberelektrode aufs neue laden. Helmholtz stellte mit dieser Anordnung Versuche an und fand, dafs das abtropfende Quecksilber dasselbe Potential besitzt wie ein Quecksilbertropfen, welcher auf das Maximum der Oberflächenspannung polarisiert ist. Ostwald wiederholte diese Versuche, aber es gelang erst Paschen gute Tropfelektroden herzustellen, indem er den Punkt, an welchem der Quecksilberstrahl in Tropfen zerfällt, gerade an die Oberfläche des untersuchten Elektrolyten verlegte. Die Weite der Ausflufsöffnung betrug 0,02 bis 0,05 mm.

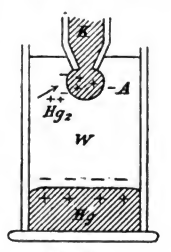


Fig. 46.

Die Wirkungsweise der Tropfelektroden kann nach Nernst folgendermafsen beschrieben werden: Quecksilber ist ein „edles“ Metall, (siehe weiter unten) d. h. es besitzt eine geringe Lösungstension. Enthält nun eine Flüssigkeit *W* (Fig. 46), in welcher ein Quecksilbertropfen *A* von der Röhre eines Kapillarelektrometers *K* herabhängt, Quecksilberionen, wenn auch in äufserst geringer Menge, so ist doch deren osmotischer Druck, wenn er mehr als 10^{-15} Atmos-

phären beträgt, gröfser als die Lösungstension (siehe unten) des Quecksilbers. Durch Oxydation und Auflösung einer verschwindenden Menge des Quecksilbers, das von der Tropfelektrode ausgeflossen ist, und sich auf dem Boden des Gefäfses unter der Versuchsflüssigkeit *W* befindet, ist stets für eine hinreichende Anzahl Quecksilberionen in der Lösung gesorgt. Folglich werden Merkuroionen $\overset{+}{Hg}$ aus der Flüssigkeit *W* auf die fallenden Quecksilbertropfen ausgeschieden, welche dadurch mit positiver Elektricität geladen werden und dieselbe zu der am Boden liegenden Quecksilbermasse führen, während die Lösung *W* negativ geladen wird. Durch diesen Prozefs verliert die Flüssigkeit da, wo sich die Tropfen bilden, Merkuroionen und damit Quecksilbersalz, während sie unten konzentrierter wird, wie Palmaer direkt gezeigt hat.

Dieser Prozefs sollte theoretisch so lange vor sich gehen, bis die Konzentration der Quecksilberionen in der Flüssigkeit um *A* bis zu einem Betrag gesunken ist, welcher der Lösungstension des Quecksilbers entspricht, ein Zustand, dem man sich durch heftige Tropfenbildung mehr und mehr nähert, den man aber wegen der Diffusion von Merkuroionen vom unteren zum oberen Teil des Gefäfses nie vollkommen erreichen kann. Nehmen wir indessen an, dieser Zustand sei erreicht, so würden offenbar keine Ionen von der Flüssigkeit auf die Quecksilbertropfen mehr übergehen, keine Doppelschicht würde sich ausbilden, und das Quecksilber hätte das gleiche Potential wie die Flüssigkeit.

Ein analoger Vorgang findet statt, wenn ein anderes Metall von geringem Lösungsdruck, wie Kupfer, Silber etc., sich mit einer wässrigen Lösung in Berührung befindet. Es wird ein wenig Oxyd gebildet, welches sich auflöst, wonach die Ionen sich aus der Lösung auf dem Metall ausscheiden, das positiv wird, während die Lösung eine negative Ladung erhält. Die umgekehrten Verhältnisse treten ein, wenn ein Metall von hoher Lösungstension eine Flüssigkeit berührt. Die Ionen gehen dann vom Metall, das negativ geladen zurückbleibt, in die positiv geladene Lösung über.

Der Voltaeffekt. Obige Anschauungsweise erklärt den Voltaeffekt für Kombinationen von Metallen und Flüssigkeiten. Handelt es sich um zwei Flüssigkeiten, so sind es die ungleichen

Beweglichkeiten der Ionen, welche die Ausbildung von Ladungen hervorrufen. (Vergl. S. 207). Indessen zeigt sich der Voltaeffekt auch zwischen Metallen und Isolatoren, wie z. B. Firnifs. In diesem Fall läfst sich der Firnifs als ein Medium (eine Flüssigkeit) auffassen, in welchem sich Spuren von Metallsalzen oder Metalloxyden lösen. Bildet die Luft den Isolator, so stellt man sich am einfachsten vor, dafs das Metall mit Sauerstoffionen der Luft reagiert, sich also oxydiert, wodurch das Metall negativ, die Luft positiv geladen wird.

Befinden sich nun, wie bei Volta's Versuch zwei Metalle A und B in Luft, so werden dieselben verschieden stark oxydiert, je nach ihrer „chemischen Verwandtschaft" zum Sauerstoff. Dadurch wird die Potentialdifferenz zwischen Luft und dem Metall A einerseits, und zwischen Luft und B andererseits, verschieden. Mit anderen Worten, es herrscht zwischen beiden Metallen eine gewisse Potentialdifferenz solange sie nicht metallisch verbunden sind, und zwar von der Art, dafs das leichter oxydierbare Metall negativ wird.

Verbindet man nun die beiden Metalle durch einen Draht, so gleicht sich die Potentialdifferenz in der Weise aus, dafs positive Elektricität auf das leichter oxydierbare, negative Elektricität auf das „edlere" Metall übergeht. Nähert man die Metalle, die plattenförmig sein mögen, einander so, dafs die Entfernung der beiden Metallplatten gering wird, und somit, wie bei Volta's Versuch, ein Kondensator entsteht, so „binden" sich diese Elektricitätsmengen teilweise gegenseitig, wodurch neue verhältnismäfsig grofse Elektricitätsmengen sich zur Erhaltung des elektrischen Gleichgewichtes auf beiden Platten anhäufen.

Nimmt man nun den sie verbindenden Leitungsdraht fort, und entfernt die beiden Platten voneinander, so werden die vorher „gebundenen" Elektricitätsmengen frei, und das leichter oxydierbare Metall, z. B. Zink, zeigt sich positiv, das „edlere" Metall negativ geladen. Dadurch erklärt sich, weshalb sich die Metalle bei Anwendung ein und desselben Gases in eine „Spannungsreihe" einordnen lassen, und weshalb in Luft die am leichtesten oxydierbaren Metalle am Anfang, die am wenigsten oxydierbaren am Ende der Spannungsreihe stehen.

Werden andere Gase, welche die Metalle angreifen, angewandt, so erhält man auch (wie z. B. für Chlor, Schwefel-

wasserstoff etc.) eine andere Spannungsreihe, wie J. Brown gezeigt hat.

Die wirkliche Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen ermittelt man so, dafs man eine bestimmte Menge Elektricität durch die Kontaktstelle leitet und die Wärmeentwicklung (den sogenannten Peltiereffekt) mifst. Da 1 Voltcoulomb = 0,239 cal ist, kann man leicht die Potentialdifferenz in Volt berechnen; sie erreicht selten einige hundertstel Volt.

Pellats Methode. Eine vierte Methode um zu bestimmen, wann an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und einer mit ihm in Berührung befindlichen Flüssigkeit die Potentialdifferenz Null herrscht, wurde von Pellat angewandt, welcher an einem Kapillarelektrometer die polarisierte Quecksilberoberfläche beobachtete, welche durch Saugen in R (Fig. 44) vergröfsert werden konnte. Die Potentialdifferenz P liefs sich beliebig verändern.

Wenn nun zwischen dem Quecksilber und der Lösung eine Potentialdifferenz besteht, und die Berührungsfläche plötzlich vergröfsert wird, so strömt Elektricität durch ein bei P eingeschaltetes Galvanometer G auf die neugebildeten Oberflächenteile zu, um diese ebenso zu laden wie die ursprünglich vorhandenen. Nur für den Fall, dafs sich an der Berührungsfläche keine Ladung befindet, erhält man keinen Ladungsstrom. Dies trifft ein, wenn P gleich der Potentialdifferenz $Hg \mid H_2SO_4$ ist. Pellat änderte P bis dieser Punkt erreicht war, und fand $P = -0{,}97\ V$.

Resultate experimenteller Bestimmungen. Mittels dieser verschiedenen Methoden lassen sich die Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und einem Elektrolyten bestimmen. Als Ausgangspunkt wählt Ostwald:

$$Hg \mid HgCl \text{ in } HCl\,(1n) = -0{,}560\ V$$

oder:

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \text{ in } H_2SO_4\,(1n) = -0{,}99\ V.$$

Ist *eine* Potentialdifferenz bekannt, so kann man alle übrigen praktisch vorkommenden durch passende Zusammensetzung galvanischer Elemente bestimmen. Will man z. B. die Spannung zwischen Zn und $1n\ ZnSO_4$ ermitteln, so bildet man das Element:

$$Hg \mid HgSO_4\,(1n) \mid ZnSO_4\,(1n) \mid Zn.$$

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes wird gemessen

und = 1,514 Volt gefunden. Subtrahiert man davon die 0,99 Volt für $Hg \mid Hg\,SO_4$ (1 *n*), so bleiben für $Zn \mid Zn\,SO_4$ noch 0,524 Volt übrig.

In dieser Weise sind die unten angegebenen Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren 1-norm. Lösungen bestimmt worden.

Aus diesen Werten kann man mittels der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{nE} \ln \frac{P}{p}$$

den elektrolytischen Lösungsdruck *P* für Metalle in ihren 1 norm. Lösungen berechnen. Über die Gröfsen π und *P* hat Ostwald folgende Tabellen aufgestellt:

Potentialdifferenz zwischen Metallen und ihren Salzen in 1 norm. Lösung.

	Volt		Volt		Volt
Magnesium	+ 1,22	Eisen	+ 0,06	Kupfer	— 0,60
Zink	+ 0,51	Nickel	— 0,02	Quecksilber	— 0,99
Aluminium	+ 0,22	Blei	— 0,10	Silber	— 1,01
Cadmium	+ 0,19	Wasserstoff	— 0,25		

Lösungsdruck *P* der Metalle in Atmosphären.

Magnesium	10^{44}	Eisen	10^{3}	Kupfer	10^{-12}
Zink	10^{18}	Nickel	10^{-0}	Quecksilber	10^{-15}
Aluminium	10^{13}	Blei	10^{-2}	Silber	10^{-15}
Cadmium	10^{7}	Wasserstoff	10^{-4}		

Die zu diesen Bestimmungen angewandten Elemente sind: (Metall $\mid Zn + Zn \mid ZnSO_4$ ist gleich 0,518 *V* angenommen. Vergl. S. 227).

$Zn \mid ZnSO_4 \mid MgSO_4 \mid Mg = -0{,}725\ V \quad \because \quad Mg \mid MgSO_4 = 1{,}243\ V$
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd = 0{,}360$ „ $\because \quad Cd \mid CdSO_4 = 0{,}158$ „
$Zn \mid ZnSO_4 \mid FeSO_4 \mid Fe = 0{,}440$ „ $\because \quad Fe \mid FeSO_4 = 0{,}078$ „
$Zn \mid ZnSO_4 \mid PbAc_2 \mid Pb = 0{,}607$ „ $\because \quad Pb \mid PbAc_2 = -0{,}089$ „
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu = 1{,}100$ „ $\because \quad Cu \mid CuSO_4 = -0{,}582$ „
$Zn \mid ZnSO_4 \mid Ag_2SO_4 \mid Ag = 1{,}539$ „ $\because \quad Ag \mid Ag_2SO_4 = -1{,}024$ „
$Zn \mid ZnSO_4 \mid H_2SO_4 \mid H_2(Pd) = 0{,}76$ „ $\because \quad H_2 \mid H_2SO_4 = -0{,}24$ „

Ionisierungswärme. Mit Hilfe der oben gefundenen Formel:

$$23070 \frac{dP}{dT} = \frac{23070\,P - W}{T}$$

können wir, wie Ostwald gezeigt hat, *W*, d. h. in diesem Fall die Ionisierungswärme berechnen, wenn *P*, die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, bekannt ist. Der Wert

$\frac{dP}{dT}$ kann leicht bestimmt werden, indem man zwei Kontaktstellen Metall | Metalllösung, welche auf verschiedener Temperatur gehalten werden, gegeneinander schaltet. Man findet z. B. für Kupfer | Kupferacetat die Gröfse $\frac{dP}{dT} = 0{,}000774\ V$, für Kupfer | Kupfersulfat $0{,}000757\ V$, oder im Mittel $0{,}000766\ V$ pro Grad. Folglich wird, wenn $T = 290$

$$23070 \,.\, 0{,}000766 \,.\, 290 = 23070 \,.\, 0{,}60 - W,$$

wonach

$$W = 13842 - 5124 = 8718 \text{ cal.}$$

Da obige Formel für $q = 96500$ Coulomb gilt, d. h. für ein Äquivalent, so bezieht sich die erhaltene Ionisierungswärme auf ein g-Äquivalent = 31,8 g Kupfer. Für ein g-Ion, 63,6 g, ist sie natürlich doppelt so grofs, d. h. zur Überführung von 63,6 g Kupfer vom metallischen in den Ionenzustand sind 2×8718 cal erforderlich.

Meistens wird bei der Ionenbildung Wärme frei, die Ionisierungswärme ist negativ. Kennt man die Gröfse *einer* Ionisierungswärme, so lassen sich die anderen aus thermochemischen Daten berechnen. Denn wenn z. B. Cu durch Zn aus $CuSO_4$ mit einer Wärmeentwicklung von 25055 cal pro Äquivalent ausgetrieben wird, so ist bei diesem Prozefs teils ein Äquivalent Zn aus der metallischen in die Ionenform übergegangen, teils ist ein Äquivalent Kupfer vom Ionenzustand in Metall verwandelt worden. Die Wärmeentwicklung bei letzterem Vorgang ist vorher zu 8718 cal bestimmt worden. Für den ersteren Prozefs bleiben also 16337 cal übrig. Da nun aus thermochemischen Messungen die Wärmetönungen bekannt sind, welche auftreten, wenn ein Metall ein anderes aus seinen Salzen verdrängt, so ist es nicht schwer, die Ionisierungswärmen zu berechnen, welche nach Ostwald in folgender Tabelle für äquivalente Mengen angegeben sind. Die Ionisierungswärme des Wasserstoffs ist beinahe gleich Null, sie beträgt 550 cal. Es ist deswegen die Ionisierungswärme eines Metalls gleich der negativen Lösungswärme des Metalls in einer Säure, vermindert um 550 cal.

Diese leicht zu behaltende Regel kann zur Orientierung auf diesem Gebiet dienen.

Ionisierungswärme in cal.

Kalium	— 61000	Kobalt	— 7300
Natrium	— 56300	Nickel	— 6800
Lithium	— 62000	Zink	— 16300
Strontium	— 57800	Cadmium	— 8100
Calcium	— 53500	Kupfer, 2-wertig	+ 8800
Magnesium	— 53400	Quecksilber	+ 20500
Aluminium	— 39200	Silber	+ 26200
Mangan	— 24000	Thallium	— 1000
Eisen 2-wertig	— 10000	Blei	+ 500
„ 2—3-wertig	+ 12100	Zinn	— 1000

Sitz der elektromotorischen Kraft in einem Daniellelement. Wir können uns nach dem Gesagten leicht ein anschauliches Bild machen von der Wirkungsweise eines Daniellelementes $Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$. In demselben kommen vier Potentialdifferenzen vor, nämlich:

$$Zn \mid Cu$$
$$Cu \mid CuSO_4$$
$$CuSO_4 \mid ZnSO_4$$
$$ZnSO_4 \mid Zn.$$

Von der ersten dieser elektromotorischen Kräfte wollen wir voraussetzen, dafs ihre Gröfse gemäfs der Auffassung von Edlund durch den Peltiereffekt gemessen wird, und dafs ihr Wert folglich einige Tausendstel Volt (0,006 V) ausmacht. Von derselben Gröfsenordnung ist nach Planck (siehe S. 216) die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten. Im vorliegenden Fall ist dieselbe, wenn es sich um gleiche Konzentrationen handelt, sehr nahe gleich Null, da $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ die gleichen Überführungszahlen besitzen. Bei Konzentrationsverschiedenheiten kann der Unterschied sich auf einige Millivolt belaufen. Diese beiden elektromotorischen Kräfte tragen folglich nicht erheblich zur gesamten elektromotorischen Kraft bei, welche einen Wert von 1,114 Volt erreicht, wenn beide Lösungen gleich konzentriert sind. Es bleiben also die beiden Potentialdifferenzen zwischen Metall und Lösung übrig. Bei der Berechnung von π (Tab. S. 225) ist wegen dieser beiden kleinen elektromotorischen Kräfte korrigiert worden.

Ist nun die Lösungstension des Kupfers P_1, der osmotische Druck der Kupferionen in der Kupfersulfatlösung p_1, und werden

die entsprechenden Werte des Zinks durch P_2 und p_2 bezeichnet, so wird die totale elektromotorische Kraft:

$$E = \frac{1,99 \cdot 10^{-4}}{2} T \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2} \right)$$
$$= \frac{1,99 \cdot 10^{-4}}{2} T \left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2} \right).$$

In diesem Fall ist E stark negativ, da P_2, die Lösungstension des Zinks, sehr viel gröfser ist als P_1, die Lösungstension des Kupfers. Der Ausdruck $\log \frac{p_1}{p_2}$ kommt gewöhnlich kaum in Betracht. Indessen zeigt derselbe, dafs die elektromotorische Kraft des Elementes um so gröfser ausfallen mufs, je gröfser p_1, und je kleiner p_2 ist. Dies ist auch durch Versuche, die übrigens wegen der Kleinheit der Potentialdifferenzen recht schwierig sind, vollauf bestätigt worden. Enthält ein Daniellelement $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ von solcher Konzentration, dafs p_1 und p_2 gleich sind, während in einem andern $p_1 = 1000 p_2$ ist, so beträgt bei 18° der Unterschied der elektromotorischen Kräfte nur:

$$\frac{1,99 \cdot 10^{-4}}{2} 291 \log 1000 = 0,087 \text{ Volt.}$$

Wie man sieht, haben selbst sehr grofse Konzentrationsverschiedenheiten nur unbedeutenden Einflufs. Offenbar mufs ein Daniellelement etwas höhere Potentialdifferenz zeigen, wenn man in demselben $ZnSO_4$ durch H_2SO_4 ersetzt; dies beruht darauf, dafs in diesem Fall p_2, besonders im Anfang, aufserordentlich klein ist.

Aus den gegebenen Formeln findet man auch, dafs die Potentialdifferenz in einem solchen Element fast ausschliefslich auf dem Verhältnis der Lösungstensionen beruht, mit Ausnahme einiger Fälle, die später näher besprochen werden sollen.

Es ist dies ein alter Erfahrungssatz, welcher durch die folgenden von Streintz gefundenen Ziffern bestätigt wird. Indessen haben sich für die gleichen Metalle zuweilen recht verschiedene Werte ergeben, so dafs die Differenz zuweilen 0,2 Volt beträgt, weshalb neue Untersuchungen auf diesem Gebiet sehr zu wünschen wären, um Klarheit über die Ursache dieser Eigentümlichkeiten zu erhalten.

Folgende Tabelle zeigt die Gröfse der elektromotorischen Kraft einiger Elemente vom Typus des Daniellelementes, also mit unpolarisierbaren Elektroden erster Ordnung. Die darin angewandten Salze, welche sich in 1-normaler Lösung befanden, sind durch ihre negativen Ionen angegeben. Die in Parenthese gesetzten Ziffern sind 48 Stunden nach der Zusammensetzung des Elementes, die übrigen unmittelbar nach derselben erhalten.

	Zn Cu	*Mg Cu*	*Cd Cu*	*Zn Cd*
SO_4	100,0	167,5	67,6	32,6
NO_3	100,0 (100,0)	159,1 (179,7)	81,8 (68,1)	17,5 (32,0)
Cl	90,0	180,4 (177,8)	79,6 (75,9)	20,2 (25,0).

Sehr kleine Ionenkonzentrationen. Zuweilen nehmen p_1 oder p_2 aufserordentlich kleine Werte an, nämlich teils wenn es sich um sehr *schwerlösliche Salze* handelt, teils wenn sich Doppelsalze bilden. Ersterer Fall trifft z. B. für die Haloidsalze des Silbers zu. Man erhält bei Anwendung derselben ganz andere Werte als mit Salzlösungen von endlicher Konzentration. So fanden Wright und Thompson für Elemente vom Schema Silber | Silbersalz | Zinksulfat | Zink für verschiedene Silbersalze folgende Werte:

Sulfat	1,54	Volt	Chlorid	1,10	Volt
Nitrat	1,53	„	Bromid	0,91	„
Acetat	1,49	„	Jodid	0,71	„

Das Silber entspricht hier dem Kupfer in einem Daniellelement. Folglich wird die elektromotorische Kraft des Elementes um so gröfser, je höher die Konzentration der das Silber umgebenden Silberionen ist. Dieselbe ist für die drei verhältnismäfsig leicht löslichen Silbersalze Sulfat, Nitrat und Acetat angenähert gleich, für die schwerlöslichen, Chlorid, Bromid und Jodid bedeutend geringer.

Bei anderen Versuchen wurden aufserdem diese Salze noch in Gegenwart anderer Chloride, Bromide oder Jodide gelöst, wodurch ihre Löslichkeit noch weiter herabgedrückt wurde. Infolgedessen wurde die elektromotorische Kraft bei Anwendung der erwähnten Salze erheblich kleiner als die normale, und am kleinsten für die Jodide. Das Gleiche gilt von den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Blei oder Quecksilber.

In ganz ähnlicher Weise verhalten sich auch die Doppelsalze. Bildet man ein Element $Cu \mid KCN \mid ZnSO_4 \mid Zn$, so geht der Strom in demselben nicht, wie in einem gewöhnlichen Daniellelement, vom Zink durch die Lösungen zum Kupfer, sondern in entgegengesetzter Richtung. Dies beruht darauf, dafs der osmotische Druck der Kupferionen in KCN verschwindend klein ist. Löst sich Kupfer in demselben auf, so bildet sich ein Doppelsalz $K_2(CN)_4Cu$, dessen Ionen $2K$ und $Cu(CN)_4$ sind, und es entsteht durch Dissociation nur eine äufserst kleine Menge $Cu(CN)_2$ mit den Ionen Cu und $2CN$.

Infolgedessen wird der osmotische Druck p_1 der Kupferionen so klein, dafs der Ausdruck $\log \frac{p_1}{p_2}$ den Ausdruck $\log \frac{P_1}{P_2}$ aufwiegt.

Messungen der elektromotorischen Kraft sind andererseits angewandt worden, um die Löslichkeit äufserst schwerlöslicher Salze und den Dissociationsgrad von Doppelsalzen zu bestimmen. Wie Cyankalium verhalten sich in wässriger Lösung die Alkalien, deren Sulfide, Rhodanide, Ferrocyanide und ähnliche Salze. Findet man z. B., dafs die elektromotorische Kraft des Elementes:

Silber | Cyankalium | Kaliumnitrat | Silbernitrat | Silber

bei 17° C ($T = 290$) 1,14 Volt beträgt, so mufs nach dem oben Gesagten die Beziehung gelten:

$$1{,}14 = 0{,}0002\ T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Ist nun die Silbernitratlösung 0,1-normal, so ist $\log p_1 = -1$, woraus folgt: $p_2 = 10^{-20.7}$, d. h. 108 g Silber sind in $10^{20.7}$ Litern einer Cyankaliumsilberlösung in Form von Ag-Ionen vorhanden.

Da nun in einem Daniellelement die Lösungstension des Zinks bei weitem gröfser ist als diejenige des Kupfers, so verdrängt das Zink das im Ionenzustand befindliche Kupfer aus der Lösung, und man kann mit Recht sagen, dafs das Daniellelement eine Maschine ist, welche vom osmotischen Druck (eigentlich dem Lösungsdruck) getrieben wird.

15. Kapitel.

Oxydations- und Reduktionselemente. Sekundärelemente.

Becquerels Versuche. Umgiebt man von zwei Platin- oder Goldelektroden die eine mit einem Oxydations-, die andere mit einem Reduktionsmittel, so geht, wie Becquerel gezeigt hat, ein Strom vom Reduktionsmittel durch die Lösung zum Oxydationsmittel. Ostwald und seine Schüler nahmen das Studium dieser sogenannten Oxydations- und Reduktionselemente auf. So fand z. B. Bancroft für ein Element

$$Pt \text{ in } SnCl_2 \mid NaCl \mid NaCl + Br \text{ an } Pt$$

eine elektromotorische Kraft von 1,171 Volt.

An Stelle von $SnCl_2$ läfst sich irgend ein Reduktionsmittel, etwa schweflige Säure oder Eisenvitriol verwenden, während das Brom durch ein beliebiges Oxydationsmittel, wie Gold- oder Quecksilberchlorid, Kaliumpermanganat etc. ersetzt werden kann; man erhält auf diese Weise sehr grofse elektromotorische Kräfte. Bancroft ordnete die nach dieser Methode untersuchten Oxydations- und Reduktionsmittel in eine Serie, welche am besten deren chemische Stellung angiebt.

In diesem Fall erreicht man offenbar eine direkte Umsetzung einer chemischen Energie in elektrische Energie. Ostwald nennt dies chemische Fernwirkung. Die Oxydations- und Reduktionsmittel, welche, wenn sie gemischt werden, chemisch miteinander reagieren, sind hier getrennt und können aufeinander nicht anders einwirken, als wenn ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit geht und Wasserstoffionen zur Reduktion des Oxydationsmittels und negative Ionen zur Oxydation des Reduktionsmittels liefert.

Ebenso kann man die chemische Energie umwandeln, welche erhalten wird, wenn zwei Lösungen von $NaCl$ und $AgNO_3$ miteinander in Berührung gebracht werden, wobei $AgCl$ ausfällt und $NaNO_3$ in Lösung verbleibt. Man bildet ein Element:

$$Ag \mid NaCl \mid NaNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag.$$

Man kann dasselbe als Konzentrationselement auffassen. Der osmotische Druck der Silberionen ist in der $NaCl$-Lösung sehr gering, weshalb die Silberionen an derselben in Lösung gehen, während Ag aus der $AgNO_3$-Lösung ausgefällt wird. Es bildet sich dabei eine Schicht von $AgCl$ offenbar auf Kosten der $AgNO_3$- und $NaCl$-Lösungen unter gleichzeitiger Bildung von $NaNO_3$ nach dem Schema:

$$(1) \quad Ag\,Ag \mid Cl\,Na \mid NO_3\,Na \mid NO_3\,Ag \mid Ag$$
$$(2) \quad Ag \mid AgCl \mid NaNO_3 + NaNO_3 \mid Ag\,Ag.$$

Es ist allen galvanischen Elementen charakteristisch, dafs an den beiden Polen derselben sich zwei (oder mehrere) Körper befinden, welche miteinander in Berührung gebracht, sich chemisch umsetzen, welche aber im Element durch einen Elektrolyten (oder mehrere) so voneinander geschieden sind, dafs keine Umsetzung stattfinden kann, aufser durch die in Flüssigkeiten unvermeidliche Diffusion. Durch den Strom werden aus den trennenden Elektrolyten Ionen zu diesen Körpern übergeführt, wodurch der chemische Prozefs ermöglicht wird. In einem Daniellelement sind, beispielsweise, Zink und Kupfersulfat die beiden reagierenden Körper, welche sich am negativen und positiven Pol befinden, durch Schwefelsäure, Zinksulfat oder ein anderes Sulfat — in Meidingers Modifikation des Daniellelementes durch Magnesiumsulfat — voneinander getrennt. Durch den bei metallischer Verbindung der Pole spontan entstehenden Strom werden Ionen nach folgendem Schema transportiert:

$$Cu \mid CuSO_4 \mid \overleftarrow{X} SO_4 \mid Zn\,Zn,$$

so dafs man erhält

$$Cu\,Cu \mid SO_4\,X \mid SO_4\,Zn \mid Zn,$$

wo X ein (zweiwertiges) Metall bedeutet, Wasserstoff (H_2) oder Zink in Daniells, Mg in Meidingers Element. Infolge des Stromdurchgangs geht also die chemische Reaktion:

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4,$$

welche zwischen *Zn* und $CuSO_4$ eintritt, im Element durch Vermittlung der Ionen vor sich, obwohl die beiden reagierenden Körper räumlich voneinander getrennt sind. Durch die Ladung der Ionen wird bei der Reaktion Elektricität mitgeführt, und die Ionen bilden dadurch eine Art von Maschinen zur Verwandlung von chemischer Energie in elektrische.

Man kann sich Bancrofts Messungen in folgender Weise ausgeführt denken: In eine leitende Lösung werden mehrere Platindrähte eingetaucht, jeder umgeben von seinem Oxydations- oder Reduktionsmittel (*A*, *B*, *C*, *D* etc.). Die Potentialdifferenz zwischen *A* und *D* wird dann gleich der Summe der Potentialdifferenzen zwischen *A* und *B*, *B* und *C*, *C* und *D*. Man kann so alle untersuchten Körper in eine Reihe einordnen, welche mit dem stärksten Reduktionsmittel, Zinnchlorür in Kalilauge, beginnt, und mit dem kräftigsten Oxydationsmittel, Kaliumpermanganat in Schwefelsäure, schliefst. Die Ziffern in dieser Serie (siehe die Tabelle S. 234) geben die Potentialdifferenz zwischen der danebenstehenden Verbindung und dem zuletzterwähnten Körper $KMnO_4$ in H_2SO_4 an. Wie man sieht, besteht eine recht grofse Potentialdifferenz zwischen $SnCl_2$ in *KOH* und $SnCl_2$ in *HCl*, ebenso zwischen Cl_2 in *KOH* und Cl_2 in *KCl* u. s. w. In ersterem Falle bildet sich nämlich $SnCl_4$, das in $4HCl$ und $Sn(OH)_4$ zerfällt, wobei $4HCl$ durch das anwesende *KOH* neutralisiert wird. Dadurch wird in Gegenwart von *KOH* mehr chemische Energie zur Verwandlung in elektrische Energie disponibel, als in Gegenwart von *HCl*. Es wird demnach:

$$SnCl_2 \text{ in } KOH \mid SnCl_2 \text{ in } HCl$$

eine Art von Konzentrationselement in Bezug auf *H*-Ionen, welche sich in grofser Menge in der Chlorwasserstoffsäurelösung finden, dagegen in der Kalilauge nur in minimaler Quantität vorkommen.

Ebenso verhält sich Cl_2 in *KOH* gegen Cl_2 in *KCl*. Im ersteren Medium wird es von den Wasserstoffionen zu *HCl* reduziert.

$SnCl_2$ in KOH	2,06	Hydroxylamin in HCl	1,12
$NaSH$	1,86	$NaHSO_3$	1,10
Hydroxylamin in KOH	1,83	H_2SO_3	1,04
Chromoacetat in KOH	1,79	$FeSO_4$ in H_2SO_4	0,97
Pyrogallol in KOH	1,68	Kaliumferrioxalat	0,91
Hydrochinon in KOH	1,53	Jod in Jodkalium	0,88
Zinkhydrosulfit	1,49	Ferricyankalium	0,78
Kaliumferrooxalat	1,48	Kaliumbichromat	0,70
Chromoacetat	1,40	KNO_2 in H_2SO_4	0,63
Ferrocyankalium	1,29	Cl_2 in KOH	0,58
Jod in KOH	1,28	$FeCl_3$	0,52
$SnCl_2$ in HCl	1,27	HNO_3	0,51
Kaliumarsenit	1,26	$KClO_4$ in H_2SO_4	0,50
NaH_2PO_2	1,25	Br_2 in KOH	0,45
Cu_2Cl_2	1,20	$H_2Cr_2O_7$	0,37
$Na_2S_2O_3$	1,19	$KClO_3$ in H_2SO_4	0,35
Na_2SO_3	1,18	Br_2 in KBr	0,34
Na_2HPO_3	1,17	KJO_3 in H_2SO_4	0,27
Ferrocyankalium	1,17	MnO_2 in HCl	0,14
$FeSO_4$	1,13	Cl_2 in KCl	0,10
		$KMnO_4$ in H_2SO_4	0.

Neutralisationselement. Ein anderes derartiges Element, in welchem der Neutralisationsprozefs elektrische Energie erzeugt, ist das folgende:

$$PdH \mid OHK \mid NO_3K \mid NO_3H \mid HPd.$$

Dasselbe liefert:

$$Pd \mid H_2O \mid KNO_3 \mid KNO_3 \mid HHPd.$$

Der ganze Prozefs besteht darin, dafs $KOH + HNO_3$ in $KNO_3 + H_2O$ übergeht. Die elektromotorische Kraft nahm Ostwald auf Grund älterer Messungen mit *Pt* statt *Pd* zu ungefähr 0,74 Volt an. Dieselbe ist durch die Formel bestimmt:

$$E = 0{,}0002\ T \log \frac{p_a}{p_b} = 0{,}0002\ T \log \frac{C_a}{C_b},$$

wenn p_a und C_a den osmotischen Druck beziehungsweise die Konzentration der Wasserstoffionen in der Säure, p_b und C_b die entsprechenden Gröfsen der Wasserstoffionen in der Kalilauge darstellen. Da C_a bekannt ist, so kann man C_b berechnen. Wird nun die Konzentration der OH-Ionen in KOH, welche ja bekannt ist, mit C'_b bezeichnet, so gilt (vergl. S. 83) die Gleichgewichtsgleichung:

$$C_b C'_b = K C_{H_2O},$$

wo C_{H_2O} die Konzentration des Wassers in der Lösung ist; dieselbe kann als konstant angesehen werden (55,5 g-Moleküle pro Liter). Hieraus kann K, die Dissociationskonstante des Wassers, berechnet werden.

Für Wasser, worin die Zahl der H-Ionen und der OH-Ionen gleich ist, (C_O), gilt: $C_O{}^2 = K C_{OH_2}$.

Indessen treten im oben erwähnten Element an den Berührungsstellen zwischen KOH und KNO_3, sowie zwischen KNO_3 und HNO_3 elektromotorische Kräfte auf, welche nach Plancks Formel zusammen 0,065 Volt ausmachen, welche abgezogen werden müssen. Aus diesen Daten ergiebt sich die Anzahl g-Ionen des Wasserstoffs im Liter Wasser zu $0{,}8 \cdot 10^{-7}$, ein Wert, welcher mit dem oben angegebenen Resultat Kohlrauschs, $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ bei 18° (vergl. S. 185) sehr gut übereinstimmt.

Irreversible Elemente. Setzt man ein Element nach dem Schema $Zn \mid H_2SO_4 \mid Pt$ zusammen, so liefert dies einen Strom, welcher indessen bald abnimmt, da H_2 an der Platinelektrode ausgefällt wird, und dann eigentlich das Element:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid H_2SO_4 \mid H_2 \text{ auf } Pt$$

vorliegt.

Der Strom wird teils dadurch geschwächt, dafs Wasserstoffblasen das Leitvermögen verringern, wovon wir indessen absehen wollen, teils dadurch, dafs der Wasserstoff einen bedeutend höheren Lösungsdruck besitzt als das Platin. Dieser Lösungsdruck ist indessen proportional mit dem Druck des entwickelten Wasserstoffs, und man könnte sich denken, dafs bei hinreichend hohem Druck die Lösungstension des Zinks nicht gröfser ist, als die des Wasserstoffs; in diesem Fall würde der Strom aufhören. Dies trifft jedoch nur bei so unerhört hohen Drucken ein, dafs diese Annahme nicht wohl verwirklicht werden kann. Indessen kann man die Menge des Wasserstoffs in der Nähe der Elektrode durch Zusatz von Oxydationsmitteln vermindern, wie durch Chromsäure (Poggendorffs Element, $E = 2{,}0$ Volt), Salpetersäure (Groves, Bunsens Element, $E = 1{,}9$ Volt), Braunstein (Leclanchés Element, $E = 1{,}48$ Volt) u. s. w. Je nach der Stärke, mit welcher diese Oxydationsmittel den Druck des Wasserstoffs aus Platin herabsetzen, d. h. je kräftiger die Oxydationsmittel sind, desto gröfser wird log

P/p, wo *P* den Lösungsdruck des Zinks, *p* den Lösungsdruck des Wasserstoffgases bedeutet, und desto gröfser wird die elektromotorische Kraft des Elementes. Diese Elemente können deswegen als eine Art von Oxydationselementen betrachtet werden. Wird die Stromstärke zu grofs, so kann der Fall eintreffen, dafs das Oxydationsmittel nicht schnell genug zum Platin in Groves-Element, bezw. zur Kohle in Bunsens-Element zu diffundieren vermag, wodurch die Depolarisation unvollkommen wird. Dies kommt besonders dann vor, wenn man Braunstein als Depolarisator anwendet, in welchem Fall der ausgefällte Wasserstoff erst zum Braunstein diffundieren mufs, um oxydiert zu werden. Man darf diesen Elementen deswegen nicht allzuviel Strom entnehmen, wenn deren elektromotorische Kraft nicht stark sinken soll. Eine geringe Abnahme tritt indessen stets ein, da das Oxydationsmittel allmählich verbraucht wird. Trotzdem finden diese Elemente recht häufig Anwendung in der Praxis, da sie bei einigermafsen konstanter elektromotorischer Kraft recht grofse Strommengen zu verhältnismäfsig billigem Preis liefern. Das gebräuchlichste Element zur Stromerzeugung im grofsen war vor Einführung der Akkumulatoren das Bunsen-Element: $Zn \mid H_2SO_4 \mid HNO_3 \mid C$. Dasselbe hat indessen den Nachteil, dafs es gesundheitsschädliche nitröse Dämpfe entwickelt, weshalb es sich in Arbeitsräumen nicht anwenden lässt.

Leclanchés Element unterscheidet sich vom vorhergehenden dadurch, dafs der Elektrolyt nicht von Schwefelsäure, sondern von konzentrierter Salmiaklösung gebildet wird. Dieser Körper hat nämlich mit Säuren die Eigenschaft gemeinsam, Metalloxyde (ZnO), welche beim Durchgang des Stromes entstehen, aufzulösen, und zwar unter Bildung von Wasser und Ammoniak, das sich teilweise mit den aus den Oxyden entstehenden Chloriden vereinigt. Salmiak wird deswegen auch in anderen Elementen, wie Pollaks Regenerativ-Element angewandt, welches aus poröser (luft-absorbierender) Kohle, welche auf der unteren Seite mit galvanisch ausgefälltem Kupfer überzogen ist, ferner aus Salmiaklösung und Zink besteht. Zuerst wird das Kupfer durch den in der Kohle absorbierten Sauerstoff oxydiert, dann vom Salmiak gelöst, wobei sich Kupferchlorid bildet. Der Strom wird dadurch verursacht, dafs Zink zu Zinkchlorid gelöst

wird, während eine äquivalente Menge Kupfer am positiven Pol (der Kohle) ausgefällt wird. Dieses Kupfer wird dann aufoxydiert, während das Element ruht.

Ein anderer Körper, welcher gewisse Metalloxyde löst, und deswegen Säuren in einer Volta'schen Säule ersetzen kann, ist Alkali. Dasselbe kommt im Element von Lalande und Chaperon (Kupronelement) zur Verwendung. Dieses wird aus einem Metall (Eisen oder Kupfer), das mit Kupferoxyd überzogen ist, 40prozentiger Kalilauge und Zink zusammengestellt. Um die Kalilauge gegen Absorption von Kohlensäure zu schützen, mufs dieselbe durch einen dichten Verschlufs oder durch eine Petroleumschicht vor der Berührung mit Luft bewahrt werden. Der chemische Prozefs geht in der Weise vor sich, dafs Zink durch den Sauerstoff des Kupferoxyds oxydiert wird, worauf sich das neugebildete Zinkoxyd in der Kalilauge zu Kaliumzinkat löst. Auf dem negativen Pol wird Kupfer ausgefällt, das beim Rösten in Luft durch Aufnahme von Sauerstoff leicht in Oxyd übergeht.

Vollkommen konstante elektromotorische Kraft besitzen, wie erwähnt, diese irreversiblen Elemente nie; zur Messung elektromotorischer Kräfte müssen deshalb reversible, die sog. Normalelemente, angewandt werden.

Normalelemente. Das erste Element, welches dem genannten Zweck diente, war das Daniell'sche. Man fand indessen bald, dafs die elektromotorische Kraft mit dem Gehalt der Lösungen wechselte, weshalb man denselben feststellte. Das sog. Normal-Daniell-Element soll aus reinem Kupfer, Kupfersulfatlösung vom specifischen Gewicht 1,195 bei 18°, reiner Schwefelsäurelösung vom specifischen Gewicht 1,075 bei 18° und amalgamiertem reinen Zink, bestehen. Messungen an dieser Kombination ergaben:

$$1 \text{ Normal-Daniell} = 1{,}176\,[1 + 0{,}0002\,(t - 18)] \text{ Volt.}$$

Ein Nachteil dieses Elementes ist, dafs das Kupfersulfat allmählich zum Zink diffundiert, wodurch auf diesem Kupfer ausfällt, so dafs das Element verdorben wird. Es mufs deswegen vor jedesmaligem Gebrauch frisch zusammengesetzt werden.

Das einzige negative Metall (nach Voltas Bezeichnungsweise), das durch Abscheidung am amalgamierten Zink (dem positiven Metall) dessen elektromotorische Kraft nicht ändert,

ist Quecksilber; dieses vereinigt sich mit dem Amalgam an der Oberfläche des Zinks und löst eine entsprechende Menge neues Zink, so dafs das positive Metall unverändert bleibt.

Aus diesem Grund enthalten die übrigen Normalelemente Quecksilber als negatives Metall. Damit die Diffusion so gering als möglich wird, schichtet man oben auf das Quecksilber eines der sehr schwerlöslichen Merkurosalze im Überschufs, so dafs das Quecksilber eine unpolarisierbare Elektrode zweiter Ordnung bildet. Zu dieser Art von Normalelementen gehört das Helmholtz'sche Kalomelelement, in welchem der positive Quecksilberpol von einer Paste aus Quecksilberchlorür und 10prozentiger Zinkchloridlösung bedeckt ist. Den negativen Pol bildet amalgamiertes Zink in 10prozentiger Zinkchloridlösung. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist:

$$1 \text{ Normal-Helmholtz} = 1{,}074\,[1 + 0{,}0001\,(t - 20)] \text{ Volt.}$$

Dieses Element leidet unter dem Umstand dafs sich die Konzentration des Zinkchlorids durch Verdunstung oder, bei Stromentnahme, durch Auflösung von Zink im Laufe der Zeit leicht ändern kann.

Um solche Fehlerquellen zu vermeiden, wendet man zur Herstellung der Zinksalzlösung ein solches Salz an, das leicht rein und in krystallinischer Form dargestellt werden kann; dieses Salz wird im Überschufs auf das Zink geschichtet.

Am geeignetsten hat sich bis jetzt das Sulfat des Zinks erwiesen, das in dem bereits beschriebenen (vergl. S. 118) Clarkelement angewandt wird, dessen elektromotorische Kraft ist:

$$1 \text{ Normal-Clark} = 1{,}433\,[1 - 0{,}0084\,(t - 15)] \text{ Volt.}$$

Im Westonelement ist das Zink durch das nahe verwandte Metall Cadmium ersetzt. Dasselbe besteht also aus Quecksilber, Quecksilbersulfatpaste, gesättigter Cadmiumsulfatlösung und Cadmiumamalgam, bedeckt mit Cadmiumsulfatkrystallen. Das Cadmiumamalgam ist aus sechs Teilen Quecksilber und einem Teil Cadmium zusammengesetzt.

Elektromotorische Kraft:

$$1 \text{ Normal-Weston} = 1{,}019\,[1 + 0{,}00004\,(t - 20)] \text{ Volt.}$$

Dieses Element hat den bemerkenswerten Vorzug eines sehr kleinen Temperaturkoeffizienten, so dafs eine genauere Bestimmung der Temperatur (die Angabe, dafs Zimmertemperatur

herrscht, genügt), nicht notwendig ist. (Vergl. hinsichtlich der Zusammensetzung S. 119).

Die genannten Elemente, welche schwerlösliche Quecksilbersalze enthalten, ertragen keine erheblichen Stromstärken, denn durch dieselben fällt die geringe Menge der Quecksilberionen rasch aus, und es vergeht eine gewisse Zeit, bis sich neue gelöst haben. Unter den Normalelementen können dem Kalomelelement die gröfsten Stromstärken zugemutet werden, was darauf beruht, dafs Kalomel bei Zimmertemperatur bedeutend leichter löslich ist als Merkurosulfat.

Sekundärelemente. Als eine besondere Art von Oxydations- und Reduktionselementen können die durch Polarisation zweier Elektroden entstandenen Sekundärelemente betrachtet werden. Verbindet man zwei Platten aus Platin (oder einem anderen nicht angreifbaren Metall), zwischen welchen sich eine elektrolytische Lösung befindet, mit den beiden Polen einer galvanischen Säule, so erhält man an beiden Platten Ausscheidungen. Ist der Elektrolyt eine Base, eine Sauerstoffsäure oder ein Alkalisalz einer Sauerstoffsäure, so wird Wasserstoff an der Kathode, Sauerstoff an der Anode ausgefällt. Werden nun, nach Entfernung der Säule, die beiden Platten metallisch verbunden, so erhält man, wie schon eingangs erwähnt, einen Strom, welcher dem polarisierenden entgegengesetzt gerichtet ist (vergl. S. 1). Man kann folglich die beiden mit Gasen beladenen Polplatten als Elektroden aus zwei verschiedenen Metallen, und die ganze Kombination als ein galvanisches Element ansehen. Schon im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts schlug Ritter den Gebrauch solcher *Gaselemente* vor, welche seitdem fleifsig studiert wurden.

Reststrom. Wendet man zur Polarisation kleine elektromotorische Kräfte an (unter 1 Volt), so sinkt die Stärke des polarisierenden Stromes schnell. Jedoch verschwindet dieselbe nie vollkommen, denn die polarisierten Platten werden allmählich durch Diffusion depolarisiert, so dafs neue Mengen Gas abgeschieden werden müssen, um die Polarisation in der Nähe der polarisierenden elektromotorischen Kraft zu erhalten. Durch Öffnen des Stromes und Untersuchung der elektromotorischen Kraft der Polarisation zu verschiedenen Zeitpunkten hat man gefunden, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher die Polarisation

durch Diffusion der ausgefällten Gase, teils in die Flüssigkeit, teils in die Elektroden (besonders bei Anwendung von Platin oder Palladium), freiwillig verschwindet, nicht nur von dem Material der Elektroden, sondern auch von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Die geringste Stromstärke, welche notwendig ist, um die durch die Diffusion verschwindenden Gase zu ersetzen, wird *Reststrom* genannt.

Smales Versuche. Bei etwas höheren elektromotorischen Kräften (1,062 Volt) fand Smale verhältnismäfsig einfache Verhältnisse. Zwischen Palladiumelektroden, welche bekanntlich die abgeschiedenen Gase, besonders Wasserstoff, in hohem Grad zu absorbieren vermögen, elektrolysierte er Schwefelsäure, wobei eine schwache Gasentwicklung stattfand. Das so konstruierte Gaselement erwies sich als reversibel, indem es bei (mäfsig schneller) Entladung dieselbe elektromotorische Kraft zeigte, welche das polarisierende Element bei der Ladung zu überwinden hatte.

Da bei der Verbrennung von einem g-Äquivalent Wasserstoff mit Sauerstoff eine Wärmemenge (W) von 34200 cal entwickelt wird, so verlangt Thomsons Regel eine elektromotorische Kraft von $\frac{34200}{23070} = 1{,}480$ V also 0,418 mehr als Smale fand. Bei der Untersuchung der Änderung der elektromotorischen Kraft P dieses Elementes mit der Temperatur zeigte sich dieselbe bei 20° gleich:

$$\frac{dP}{dT} = -0{,}00142 \ V \text{ pro Grad Celsius,}$$

woraus nach der Helmholtzschen Relation gefunden wird (vergl. S. 198).

$$\frac{23070\,P - W}{23070} = P - \frac{W}{23070} = T\frac{dP}{dT}$$
$$= 293 \,.\, (-0{,}00142) = -0{,}416 \ V,$$

während die Beobachtung, wie oben gesagt die Differenz ergab:

$$= P - \frac{W}{23070} = 1{,}062 - 1{,}480 = -0{,}418 \ V$$

also in bester Übereinstimmung mit der Rechnung. Daraus ersieht man, dafs das Element reversibel ist.

Auch Bose, welcher allerdings den Wert der elektro-

motorischen Kraft höher fand als Smale, ist in einer eingehenden Untersuchung zum Resultat gekommen, dafs die Wasserstoff-Sauerstoffkette reversibel arbeitet.

Untersuchungen von Helmholtz über den Einflufs des Druckes. Bei Anwendung von Platinelektroden findet man, dafs höhere elektromotorische Kräfte notwendig sind, um sichtbare Gasentwicklung hervorzurufen. Da das Gas, um die Elektroden in Form von Blasen verlassen zu können, mindestens einen Druck besitzen mufs, der dem äufseren Druck gleichkommt, so wird offenbar die elektromotorische Kraft, wie bei einem Meyer'schen Konzentrationselement um so gröfser, je höher der äufsere Druck ist. Helmholtz untersuchte diese Verhältnisse, indem er den Druck von $P_0 = 10$ mm Wasser bis $P_1 = 742$ mm Hg variierte. Diese beiden Drucke verhalten sich wie 1 : 1000, also $\log \frac{P_1}{P_0} = 3$. Die Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit müssen nach Henry's Gesetz im selben Verhältnis stehen, und der Unterschied in der elektromotorischen Kraft wird für die Wasserstoffelektrode (vergl. die Formel auf S. 201):

$$dE = \frac{1}{2} \cdot \frac{2T}{23070} \ln 1000 = 0{,}0879 \text{ Volt.}$$

Ein Molekül des ausgeschiedenen Gases (H_2) enthält nämlich zwei Äquivalente (H), weshalb in der eben erwähnten Formel $n = 2$ gesetzt ist.

Für Sauerstoff wird die entsprechende Differenz dE_1 nur halb so grofs (es ist $n = 4$) und man erhält somit:

$$dE + dE_1 = 0{,}0879 + 0{,}0440 = 0{,}1319 \text{ Volt,}$$

während Helmholtz durch den Versuch fand, dafs die elektromotorische Kraft der Polarisation von 1,685 Volt auf 1,805 Volt stieg; $dE + dE_1$ betrug somit 0,17 Volt, was ganz gut mit den Forderungen der Theorie übereinstimmt.

Ist die elektromotorische Kraft der Polarisation bei einem gewissen Druck bekannt, so läfst sich offenbar leicht berechnen, wie grofs der Partialdruck des Wasserstoffs und des Sauerstoffs sein mufs, damit die Polarisation Null wird. Da nun bei gegebenem äufseren Druck die Konzentration des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasser durch das Henry'sche Gesetz und die

beiden Absorptionskoeffizienten bestimmt ist, so läfst sich leicht berechnen, welche Mengen dieser Gase die Volumeneinheit der Flüssigkeit enthalten kann, wenn die elektromotorische Kraft Null ist und man annimmt, dafs Sauerstoff und Wasserstoff in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Befindet man sich unter dieser Grenze, so wird die elektromotorische Gegenkraft negativ, d. h. man erhält bei der Wasserzersetzung Arbeit geleistet. Mit anderen Worten, Wasser zerfällt von selbst gerade bis zu dieser Konzentration, welche zu $0{,}7 \,.\, 10^{-27}$ g-Molekülen Wasserstoff und halb so viel Sauerstoff pro Liter Wasser von 20° berechnet wurde. Dieser Berechnung liegen zu Grunde Smales Angabe $E = 1{,}062$ Volt, bei Atmosphärendruck, sowie Bunsens Absorptionskoeffizienten für in Wasser gelöste Gase.

Wird die Konzentration des Sauerstoffs durch Gleichgewicht mit dem Sauerstoff der Luft konstant gehalten ($2{,}5 \,.\, 10^{-4}$ g-Moleküle pro Liter bei 20° nach Bunsen), so ist damit auch die Wasserstoffmenge bestimmt $= 0{,}1 \,.\, 10^{-50}$ g-Moleküle pro Liter, denn das Produkt der beiden Konzentrationen mufs bei gegebener Temperatur konstant sein (vergl. S. 81).

Stärke des Reststromes. Angenommen, wir polarisieren mit einer elektromotorischen Kraft E, welche nicht grofs genug ist, um Gas sichtbar abzuscheiden. Ferner sei die Menge des an der Anode im Wasser gelösten Sauerstoffs durch das Gleichgewicht mit dem Sauerstoff der Luft konstant. Die elektromotorische Kraft E wächst dann proportional mit dem Logarithmus der Konzentration des Wasserstoffs (f) in der Nähe der Kathode, so dafs (wenn A eine Konstante bedeutet):

$$E = A + T \,.\, 10^{-4} \log f.$$

Ein sogenannter Reststrom entsteht nun dadurch, dafs gelöster Wasserstoff von der Kathode in das Wasser diffundiert, welches, obigen Annahmen zufolge, sehr viel weniger Wasserstoff enthält. Diese Menge Wasserstoff, welche in der Sekunde wegdiffundiert, mufs unter sonst gleichen Verhältnissen proportional sein mit dem Überdruck des Wasserstoffs an der Kathode über den Druck derselben in der Flüssigkeit (vergl. S. 146). Letzterer ist so gering, dafs er vernachlässigt werden kann. Die erwähnte Wasserstoffmenge wird nun durch die Quantität Wasserstoff ersetzt, die der Reststrom in der Sekunde abscheidet,

und diese ist proportional mit der Stromstärke i des Reststroms. Man erhält also

$$i = \text{konst.}\, f \quad \text{und} \quad E = A_1 + T \,.\, 10^{-4} \log i,$$

wo A_1 eine neue Konstante ist.

Nach der Theorie mufs also die Stärke des Reststroms mit der elektromotorischen Kraft nach einer exponentiellen Formel zunehmen:

$$i = \text{konst.}\, e^{cE},$$

wo c eine Konstante bedeutet.

In Wirklichkeit wächst die Intensität des Reststromes ganz ungeheuer schnell mit der polarisierenden elektromotorischen Kraft, bis sichtbare Gasentwicklung eintritt, wonach f nicht weiter steigen kann. Indessen findet man, dafs, auch nachdem dieser Punkt erreicht ist, E mit der Stärke i des polarisierenden Stromes zunimmt. Diese Erscheinung könnte darauf beruhen, dafs eine Art von Übersättigung des Wassers an Wasserstoff eintritt. (Das Gleiche gilt natürlich auch für Sauerstoff). Jahn macht die Annahme, dafs diese Übersättigung der Stromstärke proportional ist, und erhält dadurch auch für die sichtbare Elektrolyse eine der obigen analoge Formel, nur mit anderen Konstanten (c wird gröfser als im vorigen Fall). Man bemerkt wirklich unmittelbar nach dem Beginn der Gasentwicklung eine heftigere Zunahme der Stromstärke für einen gleich grofsen Zuwachs der polarisierenden elektromotorischen Kraft (E) als vorher.

Untersuchungen von Le Blanc. Man kann also mit Hilfe eines Galvanometers oder Kapillarelektrometers die Gröfse von E am Zersetzungspunkt bestimmen.

Le Blanc fand bei derartigen Versuchen, dafs, wie die Theorie fordert, die elektromotorische Kraft der Polarisation unabhängig von der Natur des Elektrolyten ist, wenn nur die an den Platinelektroden abgeschiedenen Körper die gleichen sind, was bei den gewöhnlichen Sauerstoffsäuren und Basen der Fall ist. Er erhielt folgende Werte für E:

	Volt		Volt
Schwefelsäure	1,67	Weinsäure	1,62
Salpetersäure	1,69	Natronlauge	1,69
Phosphorsäure	1,70	Kalilauge	1,67
Monochloressigsäure	1,72	Ammoniak	1,74
Dichloressigsäure	1,66	Methylamin	1,75
Malonsäure	1,69	Diätylamin	1,68
Überchlorsäure	1,65	Tetramethylammoniumhydrat	1,74

Werden hingegen die Produkte der Elektrolyse andere, wie z. B. bei Chlorwasserstoff (H_2 und Cl_2), Bromwasserstoff (H_2 und Br_2), Jodwasserstoff (H_2 und J_2), so erhält man andere Spannungen, in diesen drei Fällen 1,31, 0,94 und 0,52 Volt für 1-norm. Lösungen. Auch einige organische Säuren wie Oxalsäure, Trichloressigsäure u. a. liefern abweichende Resultate, da bei diesen sekundäre Prozesse an den Elektroden eine grofse Rolle spielen.

Für diese Säuren, welche alle niedrigere E-Werte als 1,67 V, was der Ausscheidung von Sauerstoff und Wasserstoff an Pt entspricht, ergeben, nimmt die Bedeutung der sekundären Prozesse mit steigender Verdünnung ab, während gleichzeitig die Reduktion des ausgefällten Sauerstoffs weniger kräftig wird. Folglich nimmt die Polarisation dieser Säuren mit der Verdünnung derselben zu. So beträgt die Polarisation für 1-norm. Oxalsäure 0,95 Volt, für 0,067-norm. Oxalsäure steigt sie auf 1,04 Volt. Ein gleichartiges Verhalten zeigten Salzsäurelösungen, aus denen mit steigender Verdünnung durch die Elektrolyse immer mehr Sauerstoff statt Chlor ausgeschieden wird. Während so eine 1-norm. Salzsäure die Polarisationsspannung $E = 1,31$ Volt zeigt, ist für eine $^1/_{22}$-norm. Salzsäurelösung $E = 1,69$ Volt, also ebensogrofs wie für die Sauerstoffsäuren. Letztere zeigen keine merkbare Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung, somit ist $E = 1,67$ Volt, sowohl für eine 1-norm. als für $^1/_{50}$-norm. Schwefelsäure.

Etwas anders verhalten sich die Alkalisalze der Sauerstoffsäuren. Bei diesen erhält man als Zersetzungsprodukte nicht nur O_2 und H_2, sondern auch Basis und Säure, also OH-Ionen und H-Ionen. Folglich ist zu dieser Elektrolyse mehr, aber

für alle Salze ungefähr gleich viel Arbeit nötig. Le Blanc fand folgende elektromotorischen Kräfte E der Polarisation bei Anwendung von Platinelektroden:

	Volt		Volt
Natriumnitrat	2,15	Natriumsulfat	2,21
Kaliumnitrat	2,17	Kaliumsulfat	2,20
Lithiumnitrat	2,11	Natriumacetat	2,10
Strontiumnitrat	2,28	Ammoniumnitrat	2,08
Calciumnitrat	2,11	Ammoniumsulfat	2,11
Baryumnitrat	2,25		

Diese Zersetzungsspannungen übertreffen die der Säuren im Mittel um 0,47 Volt. Etwas gröfser ist der Unterschied zwischen der Zersetzungsspannung der Chloride Bromide und Jodide und derjenigen der entsprechenden Säuren, wie die folgenden ebenfalls von Le Blanc erhaltenen Ziffern beweisen:

	Volt		Volt
Chlornatrium	1,98	Chlorbaryum	1,95
Chlorkalium	1,96	Bromnatrium	1,58
Chlorlithium	1,86	Bromkalium	1,61
Chlorcalcium	1,89	Jodnatrium	1,12
Chlorstrontium	2,01	Jodkalium	1,14

Die Differenz erreicht im Mittel ungefähr 0,87 Volt bei den Chloriden, 0,67 Volt bei den Bromiden und 0,61 Volt bei den Jodiden, wenn man dieselben mit den 1-norm. Säuren vergleicht. Beim Vergleich mit $^1/_{32}$-norm. Salzsäure würde der Unterschied bei den Chloriden offenbar 0,49 Volt ausmachen. Natürlich ist es schwer, einen rationellen Grund anzugeben, weshalb die eine Konzentration der Säure der anderen vorgezogen werden soll. Wäre der Unterschied der Zersetzungsprodukte zwischen den Halogensäuren und ihren Salzen derselbe wie zwischen den Sauerstoffsäuren und ihren Salzen, so müfste auch der Unterschied in der elektromotorischen Kraft in beiden Fällen gleich sein.

Maximum der Polarisation. Man glaubte früher, dafs E mit steigender Stromstärke asymptotisch zu einem Maximum steigt. Dies ist durch Untersuchungen von Jahn zweifelhaft

geworden, nach welchen E nahezu proportional mit log i wächst. Jedoch geschieht diese Zunahme so langsam, dafs man für die Ströme, welche praktisch verwendet werden, mit einem Maximum der elektromotorischen Kraft der Polarisation rechnen, und dieses ohne erheblichen Fehler zu 2,5 Volt für Säuren und Basen, zu 3,3 Volt für die Salze der Sauerstoffsäuren annehmen kann.

Polarisation durch Ausfällung fester Körper. Elektrolysiert man Kupfersulfat zwischen zwei Platinplatten, so wird an der Kathode Cu ausgeschieden, an der Anode SO_4, das unter Wasserzersetzung H_2SO_4 und O_2 liefert. Treibt man die Elektrolyse bis zu einem gewissen Grad, so überzieht sich die Platinkathode mit einer Kupferschicht und verhält sich dann in elektromotorischer Hinsicht wie eine Kupferplatte. Indessen ist eine gewisse, allerdings sehr geringe Dicke des ausgefällten Überzugs notwendig, damit derselbe wie reines Kupfer wirkt. Oberbeck stellte diesbezügliche Versuche an und fand, dafs eine Zinkschicht von 2,7 Milliontel Millimeter, sowie eine Cadmiumschicht von 1,9 Milliontel Millimeter hinreichen, damit die damit überzogenen Platinelektroden die gleiche elektromotorische Kraft wie reines Zink oder Cadmium zeigen. Auch dieses Phänomen wird Polarisation genannt und man sagt deswegen, die elektromotorische Kraft der Polarisation sei bei der Zersetzung von Kupfersulfat für die Kathode gleich der elektromotorischen Kraft $Cu \mid CuSO_4$.

Untersuchungen von Grove. Grove überzog zwei Platinplatten mit verschiedenen Gasen und stellte dieselben in verdünnter Schwefelsäure einander gegenüber. Zwischen den mit verschiedenen Gasen beladenen platinierten Platinplatten und einer mit Wasserstoff gesättigten Platinelektrode erhielt dieser Forscher folgende Spannungen in Volt (wobei die von Grove benutzte Einheit = 2 Volt gesetzt ist):

	Volt		Volt
Chlor	0,63	Cyan	0,42
Brom	0,56	Kohlensäure	0,42
Sauerstoff	0,48	Stickoxyd	0,41
Jod	0,48	Luft	0,41
Stickoxydul	0,43	Reines Platin	0,40

Diese Elemente sind in der Form, die Grove ihnen gab,

keineswegs reversibel; er müfste sonst für Sauerstoff dieselbe Potentialdifferenz gefunden haben, wie Smale für die Kombination Sauerstoff | Wasserstoff an Palladiumelektroden, während er etwas weniger als die Hälfte dieses Wertes erhielt.

Kathodische und anodische Polarisation. Beim Studium der Polarisationserscheinungen kann man die Wirkungen der Kathode, von denen der Anode dadurch trennen, dafs man das Potential jeder der beiden Elektroden mit dem einer sog. Normalelektrode, gewöhnlich Quecksilber unter Kalomel und 0,1-norm. KCl vergleicht, indem man dieselbe mit dem Polarisationsgefäfs durch einen feinen Heber oder nassen Faden, 0,1-norm. KCl-Lösung enthaltend, verbindet. Jede unpolarisierbare Elektrode läfst sich übrigens als Normalelektrode verwenden. Da die Polarisation nach Öffnung des Stromes schnell abnimmt, so sucht man die Polarisation möglichst kurze Zeit (weniger als 0,01 Sek.) nach der Stromöffnung zu messen, was sich mittels der sog. elektromagnetischen Stimmgabeln leicht ausführen läfst.

Akkumulatoren. Eine besondere Art von Sekundärelementen bilden die 1859 von Planté konstruierten Akkumulatoren. Die einfachste Form derselben besteht aus zwei Polplatten von Blei, welche in 15—30-prozentige Schwefelsäure tauchen. Wird durch dieses Element ein Strom geleitet, so scheidet sich auf der einen Seite Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff aus, welcher die positive Platte allmählich zu Bleisuperoxyd aufoxydiert. Ist dieser Prozefs eine Zeit lang vor sich gegangen, so kehrt man den Strom um, wodurch das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reduziert wird, das mit Schwefelsäure Bleisulfat bildet, um später durch weitere Reduktion zu metallischem Blei von schwammiger Konsistenz überzugehen. Gleichzeitig wird die Oberfläche der anderen Platte in Superoxyd verwandelt. Durch wiederholtes Wenden des Stromes dringt das Bleisuperoxyd immer tiefer in die positive Platte ein, und die Schicht des Bleischwammes wird immer lockerer. Dieses abwechselnde Laden und Entladen, das die „Formierung“ des Akkumulators bewirkt, ist sehr zeitraubend und nahm ursprünglich etwa ein Jahr in Anspruch. Später hat man chemische und mechanische Behandlungsweisen gefunden, wodurch die Lockerung der Bleiplatten und die Verwandlung in Bleischwamm sehr beschleunigt wird, so dafs der Prozefs in vierzehn Tagen beendigt sein kann.

Um die Formierung noch mehr zu erleichtern, führte Faure das Verfahren ein, Bleiglätte (Bleioxyd) oder Mennige mechanisch auf den Bleiplatten zu befestigen. Dieses gelingt um so besser, als Mennige sowohl als Bleiglätte mit Schwefelsäure einen Kitt bilden, welcher (durch das Auftreten von Bleisulfat) eine feste Konsistenz annimmt, weshalb nach dem Verfahren von Sellon-Volckmar eine solche Mischung in eigens angebrachte Rinnen oder Vertiefungen der Polplatten eingestrichen wird. Auch fein verteiltes Blei, mit etwas Wasser und Schwefelsäure angefeuchtet, verhält sich ähnlich und kann deswegen zur Füllung der Vertiefungen verwendet werden. Die letzteren werden sehr grofs gemacht, so dafs die Bleiplatte nur mehr in einer Art Gitter besteht, dessen Öffnungen in der erwähnten Weise ausgefüllt werden. Solche Platten werden einzeln gegen eine lose Bleiplatte formiert. Sie leiden unter dem Nachteil, dafs der Zusammenhang der Elektrodensubstanz sehr schwach ist, so dafs sie gröfsere Stromstärken nicht aushalten können. Der Stromdurchgang ist nämlich von chemischen Prozessen begleitet, welche unter Volumenänderungen vor sich gehen. Treten dieselben allzu hastig ein, so kommt es vor, dafs Stücke der Füllung sich loslösen und auf den Boden des Gefäfses fallen. Um eine gründliche Formierung der Platten zu erhalten, streicht man beim Tudor-Verfahren nur eine dünne Schicht des Mennigeteiges auf die mit Vertiefungen versehenen Platten, formiert, legt eine neue dünne Schicht auf, u. s. w.

Die Akkumulatorenflüssigkeit mufs sorgfältig vor verschiedenen Verunreinigungen, wie Chlor, Nitrat, fremden Metallen, bewahrt werden, da sonst die Bleiplatten sehr heftig angegriffen werden. Im letzteren Fall geschieht dies durch Lokalströme, falls das bei der Ladung auf den Bleiplatten ausgefällte Metall negativer ist als Blei, wie beispielsweise Kupfer. Besonders ist, um Verunreinigungen zu vermeiden, genau darauf zu achten, dafs das Wasser, mit dem die allmählich verdunstende Akkumulatorflüssigkeit von Zeit zu Zeit verdünnt werden mufs, vollkommen frei von Chloriden und Nitraten ist.

Bei der Ladung eines Akkumulators soll eine gewisse Stromdichte, welche von der Art der Platten abhängt, nicht überschritten werden. Früher wurde dafür 0,6 Am/dm^2 angegeben. Nach neueren Erfahrungen kann man ohne Gefahr

1 Am/dm² anwenden, und bei den besten (nach dem Verfahren von Planté hergestellten) Platten sogar bis zu 2,6 Am/dm². Ungefähr die gleiche Grenze der Stromdichte mufs bei der Entladung innegehalten werden. Bei der Ladung beginnt die elektromotorische Gegenkraft des Elementes (die Polspannung) mit einem Wert von ungefähr 2,07 Volt, welcher dann langsam auf 2,20 und hierauf recht schnell bis etwa 2,5 Volt ansteigt. Gegen Schlufs der Ladung bildet sich an der Superoxydplatte Überschwefelsäure, welche teilweise in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt. Letzterer entweicht (der Akkumulator „kocht") und zeigt dadurch an, dafs die Ladung vollendet ist; gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoff an der Bleischwammplatte; erstere Platte ist dann mit Überschwefelsäure durchtränkt, letztere enthält Wasserstoff absorbiert (nach Darrieus). Bei der Entladung werden zuerst die relativ geringen Mengen dieser Stoffe verbraucht, wobei die elektromotorische Kraft auf ungefähr 2 Volt sinkt. Hiernach tritt der eigentliche Hauptprozefs ein:

$$Pb(\text{Schwamm}) + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 + aq = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + aq,$$

welcher nach J. Thomsens Messung mit einer Wärmeentwicklung von 43500 cal für jedes umgesetzte g-Äquivalent Bleischwamm verbunden ist. Während des Verlaufs dieser Reaktion sinkt die elektromotorische Kraft sehr langsam auf 1,9 Volt und dann etwas schneller auf 1,8 Volt, bei nicht allzu rascher Entladung. Geschieht die Stromentnahme sehr heftig, so wird die elektromotorische Kraft, wenn die Entladung bis zu einem gewissen Grad fortgeschritten ist, geringer als die oben erwähnte, was wahrscheinlich auf einer Art von Polarisation beruht, indem die chemische Umsetzung sozusagen dem elektrischen Vorgang nicht zu folgen vermag. Ist die Voltzahl 1,8 erreicht, so darf man mit der Entladung nicht weiter gehen, da das Element sonst darunter leidet. Wird sie dennoch fortgesetzt, so tritt übrigens eine rasche Abnahme der elektromotorischen Kraft ein. Hieraus geht hervor, dafs man bei langsamer Entladung einem Akkumulator mehr Elektricität (gerechnet in Amperestunden à 3600 Coulomb) entnehmen kann, als bei schneller Entladung. Man erreicht nämlich in letzterem Fall den Wert 1,8 Volt eher, d. h. nach einer kleineren Anzahl Amperestunden.

Die Anzahl Amperestunden (3—5 pro dm² der positiven

Platte) die ein Akkumulator zu liefern vermag, bestimmen seine *Kapazität.* Dieselbe ist also für schwache Ströme gröfser als für starke; sie beträgt z. B. 140 Amperestunden bei der Entladung in 10 Stunden, 100 Amperestunden bei der Entladung in 3 Stunden. Ein entladenes Element soll nicht längere Zeit ungeladen stehen, da das neugebildete Bleisulfat gern erhärtet und dann nur schwierig bei der folgenden Ladung umgewandelt werden kann.

Es ist von grofsem Interesse zu erfahren, wie grofs der ökonomische Effekt oder der sog. Wirkungsgrad eines Akkumulators ist. Derselbe kann einerseits nach der Anzahl Amperestunden beurteilt werden, welche das Element liefern kann, verglichen mit der entsprechenden Anzahl, welche bei der Ladung zugeführt werden. Andererseits kann man die Energiemenge, gewöhnlich in Wattstunden à 3600 Coulomb gerechnet, welche das Element liefert, mit derjenigen vergleichen, welche es bei der Ladung aufnimmt. Nach der ersteren Berechnungsweise erreicht der Wirkungsgrad 82—94 %, nach der letzteren 75—83 %, je nachdem die Stromstärke gröfser oder kleiner ist. Wird der Akkumulator längere Zeit nicht benutzt, so verliert er von selbst einen Teil der Ladung, d. h. der Wirkungsgrad wird geringer.

Nach der Thomson'schen Regel berechnet sich die elektromotorische Kraft eines Akkumulators zu 43500/23070 = 1,886 Volt. Auf Grund des Helmholtz'schen Satzes ist aber noch der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft zu berücksichtigen, welcher allerdings nicht mehr als 2—4 Milliontel pro Grad beträgt, und somit nur eine unbedeutende Korrektion von 0,001 Volt bedingt. Nun ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators während des Hauptprozesses im Mittel ungefähr 1,9 Volt, also etwas höher als die Berechnung ergiebt, besonders im Anfang des Hauptprozesses, wo die elektromotorische Kraft etwa 2 Volt erreicht. Dieser Unterschied beruht darauf, dafs die Schwefelsäure des Elementes konzentrierter ist, als Thomsen bei seinen Berechnungen angenommen hat. Streintz fand nämlich, dafs die elektromotorische Kraft eines Akkumulators zu Anfang des Hauptprozesses nach der Formel ermittelt werden kann:

$$E = 1{,}850 + 0{,}917\,(S - 1),$$

wo S das specifische Gewicht der angewandten Schwefelsäure darstellt. In der Praxis verwendet man gewöhnlich eine Schwefelsäure von 20—24 Prozent mit einem zwischen 1,144 und 1,173, variierenden specifischen Gewicht.

Dafs in einem Akkumulator mit der Stärke der Schwefelsäure die elektromotorische Kraft zunimmt, ist leicht einzusehen. Man denke sich nämlich zwei Akkumulatoren A und B, gefüllt mit 25prozentiger bezw. 15prozentiger Schwefelsäure, durch eine metallische Leitung so miteinander vereinigt, dafs ihre elektromotorischen Kräfte einander entgegenwirken, wie nebenstehende Figur 47 zeigt. Ebenso wie sich die Konzentration einer Schicht von 25-prozentiger Schwefelsäure mit der einer darüberliegenden von 15 Prozent durch Diffusion ausgleicht, so mufs bei dem in der Figur dargestellten System ein Strom entstehen, welcher dasselbe Gleichgewicht, d. h. die gemeinsame Konzentration von 20 Prozent, herzustellen strebt. Da nun bei der Entladung eines Akkumulators Wasser gebildet wird und Schwefelsäure verschwindet, während die Ladung den entgegengesetzten Effekt hat, so mufs zur Erreichung des Gleichgewichts der Akkumulator A entladen, und auf Kosten desselben B geladen werden. Mit anderen Worten, der Strom mufs in der oben, durch einen Pfeil angedeuteten Richtung gehen, d. h. der Akkumulator A ist stärker als der Akkumulator B. Nun läfst sich leicht thermodynamisch herleiten, wie viel Arbeit gewonnen werden kann, wenn 18 g Wasser von B nach A, und 98 g Schwefelsäure von A nach B übergeführt werden. (Vergl. S. 71). Auf diese Weise hat Dolezalek die elektromotorische Kraft der oben erwähnten Kombination ermittelt, d. h. berechnet, wie sich die elektromotorische Kraft eines Akkumulators mit dem Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten ändert. Diese Berechnung ergab gute Übereinstimmung mit den Resultaten von Streintz u. a.

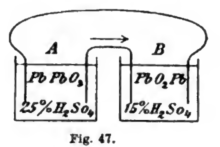


Fig. 47.

Die vorzüglichen Eigenschaften der Akkumulatoren haben denselben eine so ausgedehnte Anwendung in der Praxis verschafft, dafs durch sie beinahe alle älteren galvanischen Elemente verdrängt wurden, mit Ausnahme desjenigen von Le

clanché, welches sich besser für solche Fälle eignet, in welchen nur ein geringer Strom von kurzer Dauer gebraucht wird, wie bei Läutwerken, Telephonen etc. Auch für die Wissenschaft haben die Akkumulatoren eine grofse Bedeutung erlangt, sowohl für die Erzeugung verhältnismäfsig starker Ströme, als auch hoher Spannungen. In letzterem Fall wird eine Menge kleiner Elemente angewandt, welche aus kleinen Präparatröhren gebildet sind, in welchen sich wässrige Schwefelsäure nebst einem Paar von Bleistreifen befindet. Bei der Ladung wird eine gröfsere Anzahl von Elementen nebeneinander geschaltet, während bei der Entladung alle Zellen durch eine mechanische Anordnung hintereinander gekoppelt werden. Solche Batterien, welche wegen der geringen Gröfse der Elektroden eine geringere Kapazität besitzen, werden oft zum Studium elektrischer Erscheinungen in Gasen, an Isolatoren und schlechten Leitern benutzt.

Neben ihren bedeutenden Vorzügen besitzen die Akkumulatoren auch weniger vorteilhafte Eigenschaften. Das Blei, aus dem die Elektroden bestehen, mufs wegen seiner Weichheit in ziemlich groben Stücken angewandt werden, wenn einige Festigkeit erreicht werden soll, wodurch ein oft störendes Gewicht verursacht wird. Aufserdem wird das Blei auch ziemlich leicht chemisch angegriffen. Man hat diesen Übelständen durch Zusatz kleiner Mengen fremder Metalle zum Blei, wie z. B. 4% Antimon (sog. Julienmetall) abhelfen wollen. Auch andere Metalle hat man anzuwenden versucht. Jedes reversible Element ist ja gewissermafsen ein Akkumulator. Geht beispielsweise durch das Daniellelement ein Strom gegen die elektromotorische Kraft desselben, so wird Zink aus dem Zinksulfat ausgefällt, während Kupfer zu Kupfersulfat gelöst wird. Von selbst verläuft der Prozefs in der entgegengesetzten Richtung. Indessen ist die Umkehrbarkeit in diesem Fall mehr theoretischer als praktischer Natur; denn durch die Diffusion der beiden Elektrolyten wird im genannten Element Kupfer auf dem Zink ausgefällt. Dadurch tritt eine heftige „Lokalaktion“ ein, wobei das Zink, unter Wasserstoffentwicklung in den neugebildeten kurzgeschlossenen Elementchen, die aus Zink, dem ausgefällten Kupfer und Schwefelsäure (Sulfatlösung) bestehen, rasch zerstört wird. Ein ähnlicher Umstand setzt die Brauchbarkeit des Cupronelementes herab, auf dessen Anwendbarkeit als Akku-

mulator man lange grofse Hoffnungen gesetzt hatte, da sich etwas Kupferoxyd in Alkali löste, und dann zum Zink diffundierte. In dieser Hinsicht nimmt Quecksilber eine Ausnahmestellung ein (vergl. S. 237). Man hat deswegen versucht Quecksilber als positive Polplatte in Akkumulatoren zu verwenden, ist aber zu keinen praktischen Ergebnissen gelangt. Dadurch, dafs beim Bleiakkumulator von der Diffusion kein störender Einflufs zu fürchten ist, kann man ohne Nachteil den Abstand zwischen den Polplatten sehr klein machen und erreicht dadurch, dafs der innere Widerstand sehr klein wird. Zu letzterem Umstand trägt auch der geringe specifische Widerstand des Bleisuperoxyds bei; dasselbe leitet nach Streintz metallisch.

In letzterer Hinsicht steht Aluminium in scharfem Gegensatz zum Blei. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich nämlich die Anode dieses Metalls mit einer Oxydhaut, welche einen so grofsen Übergangswiderstand darbietet, dafs der Durchgang des Stromes beinahe verhindert wird. Graetz hat auf Grund dieser Eigentümlichkeit einen Kommutator konstruiert, der theoretisches Interesse besitzt. In einem mit Salzlösung gefüllten Trog, in welchem sich ein Platin- und ein Aluminiumpol befinden, kann der erwähnten Ursache wegen der Strom nur in der Richtung vom Platin durch den Elektrolyten zum Aluminium passieren. Schaltet man deswegen in die Leitung eines Wechselstroms zwei solche Tröge, in der Art wie dies die Fig. 48 zeigt, so geht in jedem Zweig der Strom fast ausschliefslich in der Richtung, die in der Figur durch den Pfeil angegeben wird

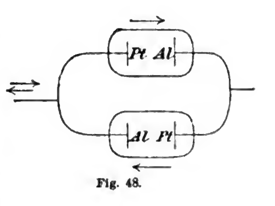


Fig. 48.

16. Kapitel.

Elektro-Analyse.

Bestimmung der Salzmenge in einer Lösung durch Messung der Leitfähigkeit. Wenn sich ein bekanntes Salz in einer Lösung befindet, dessen Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen gemessen ist, so kann man durch eine einfache Leitfähigkeitsbestimmung die Konzentration der Lösung ermitteln.

Ebenso kann man, wenn zwei gegebene Salze in einer Lösung vorhanden sind, durch zwei Bestimmungen, wovon die eine die Leitfähigkeit, die andere eine andere Eigenschaft, z. B. die Menge von Trockensubstanz betrifft, die Mengen der beiden Komponenten der Mischung ausfindig machen. In dieser Weise bestimmte Erdmann die Mengen von Chlorkalium neben Jodkalium oder Chlorrubidium etc.

In vielen Fällen sind die Bestandteile einer Salzlösung in nahezu unveränderlichen Verhältnissen vorhanden. Dies trifft beispielsweise für Meereswasserproben von verschiedenem Totalgehalt zu. In solchen Fällen genügt eine einzige Widerstandsbestimmung um diesen zu finden. Diese Art der Analyse hat auch zu dem betreffenden Zweck Anwendung gefunden.

Zuweilen, wie z. B. bei der Bestimmung des Aschengehaltes von Rohrzucker- oder Melasse-Proben, befinden sich in der zu analysierenden Lösung bedeutende Mengen von Nichtleitern, welche die Leitfähigkeit des Salzes herabsetzen. In solchen Fällen ist es nötig eine Korrektion für die Einwirkung des Nichtleiters einzuführen, deren Gröfse sich mit Hilfe der oben S. 144 gegebenen Daten berechnen läfst, oder durch einen besonderen Versuch zu ermitteln ist.

Auch wenn man nicht durch direkte Versuche die Leitfähigkeit des zu bestimmenden Salzes kennt, wie dies z. B. für *AgCl*

der Fall ist, kann man mit grofser Genauigkeit sowohl die molekulare Leitfähigkeit in unendlicher Verdünnung, als auch den Dissociationsgrad des Salzes berechnen, den man demjenigen eines nahe verwandten Salzes, wie z. B. Silbernitrat, in verschiedenen Verdünnungen gleich setzt. Es ist demnach leicht, die Konzentration einer gegebenen, z. B. gesättigten Lösung von Chlorsilber durch einen Leitfähigkeitsversuch zu bestimmen. Auf diese Weise ermittelten Kohlrausch und Rose die Löslichkeit mehrerer schwerlöslichen Salze, wie z. B. $AgCl$, $AgBr$, AgJ, $BaSO_4$, $CuSO_4$, $SrSO_4$, verschiedener Silicate, in genauerer Weise als dies mit gewöhnlicher Analyse geschehen kann.

In sehr grofser Verdünnung leiten alle Salze, wenn äquivalente Mengen betrachtet werden, nahezu gleich gut. Wenn es demnach darauf ankommt, eine Vorstellung zu erhalten von der Anzahl von Grammäquivalenten Salz, die in einem Wasser, z. B. dem Wasser einer Quelle, aufgelöst sind, so erhält man dieselbe sehr leicht durch eine einfache Widerstandsbestimmung.

Verwendung des Elektrometers als Indikator. Behrend hat dieses Instrument zur Titration von Quecksilber eingeführt. Nehmen wir an, wir haben in zwei Bechergläsern über Quecksilber zwei Lösungen von Merkuronitrat $HgNO_3$, wovon die eine einen bekannten Gehalt, z. B. 0,1-normal, besitzt, die andere unbekannter Stärke ist. Die beiden Lösungen werden durch einen mit Salpeterlösung gefüllten Heber verbunden und in das Quecksilber werden zwei Platindrähte hineingesteckt, die an den Spitzen frei, aber übrigens von einer umgeschmolzenen Glasröhre umgeben sind. Diese Platindrähte führen zu den beiden Polen eines Elektrometers. Die elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes, welche sehr gering ist, wird am Elektrometer abgelesen. Setzt man nun eine Lösung eines Chlorids, wie z. B. von KCl, zur unbekannten Lösung hinzu, so scheidet sich das Quecksilber allmählich als Kalomel ab. Dabei ändert sich die elektromotorische Kraft sehr langsam, bis beinahe alles Quecksilber ausgefällt ist. Dann ändert sich der Logarithmus der Konzentration, dessen Wert die elektromotorische Kraft bestimmt, sehr schnell, und am heftigsten gerade wenn die letzte Menge von Quecksilber ausfällt. Das Elektrometer zeigt dann einen Sprung von etwa 0,1 Volt an, es kann folglich als eine Art Indikator dienen. Diese Art Analyse,

welche auf andere ähnliche Fälle angewandt werden kann, ist bisher wenig praktisch benutzt worden.

Die Analyse durch Metallausscheidung. Unter den elektrischen Methoden der Analyse hat die elektrolytische Metallausscheidung, wegen ihrer grofsen Bequemlichkeit, die gröfste Verwendung gefunden. Zur Ausscheidung ist, wie vorhin (S. 243) gesagt wurde, eine gewisse elektromotorische Kraft und eine bestimmte Elektricitätsmenge nötig. Die erste ist aus dem Betrag der Polarisation, die zweite mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes zu finden, nach welchem 1 Grammäquivalent der verschiedenen Körper durch eine Stromstärke von 1 Ampere in 96500 Sekunden = 26 Stunden 50 Minuten ausgefällt wird. Wenn man nun aber gerade die elektromotorische Kraft der Polarisation zur Ausscheidung benutzen wollte, so würde man eine unendliche Zeit warten müssen, bis der Versuch zu Ende wäre. Man nimmt deshalb in der Praxis eine nicht unbedeutend, für gewöhnlich 1 bis 2 V. höhere, elektromotorische Kraft zu Hilfe. Dabei ist natürlich die Klemmenspannung zwischen Anode und Kathode mafsgebend, zwischen welchen man also in Zweigleitung das Elektrometer einschaltet. Aufserdem ist zur Erhaltung eines guten kohärenten Niederschlages eine bestimmte Stromdichte (unten in Am pro Quadratdecimeter angegeben) vorteilhaft. Um diese zu kontrollieren, schaltet man vor die Zersetzungszelle ein Amperemeter ein. Zur Regulierung der Stromstärke benutzt man Regulierungswiderstände von Metalldraht, der in verschiedenen Längen eingeschaltet werden kann. Die nötige elektromotorische Kraft nimmt man am besten von einer Akkumulatorenbatterie (die nur wenige Elemente zu umfassen braucht, da die elektromotorische Kraft nur wenige — höchstens etwa 5 — Volt beträgt). Die beiden Mefsinstrumente brauchen nicht sehr genau zu sein, da eine angenäherte Bestimmung der elektromotorischen Kraft und der Stromdichte genügt.

Wenn man die zur Ausfällung nötige Zeit aus dem Faraday-schen Gesetze berechnet, findet man immer Werte, die, praktisch genommen, zu gering ausfallen. Häufig werden Ausfällungszeiten in der Praxis vorgeschrieben, welche die theoretisch berechnete um das fünffache übersteigen. Dies beruht darauf, dafs ein grofser Teil des Stromes zu anderen Prozessen als der

Metallausfällung verbraucht wird. Um Zeit zu gewinnen empfiehlt es sich daher, kleine Proben aus der zu elektrolysierenden Lösung herauszunehmen, und durch sehr empfindliche chemische Reaktionen sich von der An- oder Abwesenheit des auszufällenden Metalles zu überzeugen. Natürlicherweise müssen die dabei aus der Lösung herausgenommenen Mengen des betreffenden Metalles verschwindend klein (in Vergleich mit der auszufällenden Menge) sein.

Die Lösung, welche der Metallausscheidung unterworfen werden soll, wird in der Menge von etwa 100 cc in eine sehr gut gereinigte Platinschale von etwa 10 cm Durchmesser gebracht, die als Kathode dient. Eine hochgradige Reinheit ist nötig, damit die Metallausfällung gut haften bleibt. Es ist häufig von Nutzen, der Schale innen eine matte Oberfläche zu geben. Die Schale wird auf einen Metallring gestellt, welcher von einem nichtleitenden Stativ gehalten wird, und durch einen Draht mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung steht. In die Schale wird als Anode eine durchlöcherte Scheibe, eine Drahtspirale oder ein als Cylinder oder Conus gebogenes Blech aus Platin eingesenkt. Diese Anode wird von demselben Stativ, wie der Kathodenring vermittelst eines mit dem positiven Pol der Batterie verbundenen Metallarmes getragen. Man kann auch der Kathode die Form eines Bleches geben, das cylindrisch oder konisch gebogen ist, falls man die Lösung in ein Becherglas giefst. Die Anode darf keine Fläche bieten, an welcher gröfsere Gasblasen haften können, denn bei ihrem Aufsteigen aus der Flüssigkeit können Tröpfchen der zu analysierenden Flüssigkeit mitgerissen werden. Zur Vermeidung dieses Übelstandes stülpt man bisweilen über die Flüssigkeit einen Glastrichter, der die Tröpfchen auffängt.

Die meisten für diesen Zweck zu verwendenden Prozesse verlaufen besser bei etwas höherer Temperatur (50—60° C) als bei Zimmertemperatur. Um diese höhere Temperatur zu erreichen, ist unter der Kathodenschale ein kleiner Brenner angebracht, von welchem ein heifser Luftstrom aufsteigt und die Schale erwärmt. Dieser Brenner kann auch zweckmäfsig an dem Stativ angebracht sein. Die günstige Wirkung der Erhitzung dürfte zum Teil auf die damit verbundene Umrührung zurückzuführen sein.

Nachdem die Elektrolyse fertig ist, wird die Kathodenschale ausgewaschen. Die darin enthaltene Flüssigkeit wird in ein Becherglas gegossen und danach mit etwa 50 cc kaltem Wasser dreimal, danach mit ebensoviel Alkohol dreimal ausgespült. Sodann wird sie bei etwa 80° 5 Minuten im Luftbad und später unter dem Exsiccator getrocknet, und zur Zimmertemperatur abgekühlt. Danach bestimmt man durch Wägung die ausgefällte Metallmenge. Häufig üben die in der Platinschale befindlichen Flüssigkeiten (z. B. saure Lösungen) eine auflösende Wirkung auf das ausgefällte Metall aus, sobald der Strom aufhört. Man mufs in solchen Fällen die Ausspülung mittels Hebervorrichtungen ohne Unterbrechung des Stromes vornehmen, bis die auflösende Flüssigkeit entfernt ist. Bisweilen setzt man in solchen Fällen eine Lösung zu, welche die Auflösungsgeschwindigkeit stark herabsetzt, z. B. Natriumacetatlösung zu einer schwefelsauren Lösung, aus welcher Kupfer ausgefällt worden ist. Durch den dabei stattfindenden Ersatz der Schwefelsäure durch Essigsäure wird der Auflösungsprozefs so gut wie völlig gehemmt. Die Vorrichtungen zum Auswaschen sind bisweilen am selben Stativ montiert wie die Elektroden.

Nachdem die Wägung des Niederschlages ausgeführt ist, wird derselbe mit chemischen Lösungsmitteln entfernt, was im allgemeinen keine Schwierigkeit bietet. In gewissen Fällen haftet der Niederschlag sehr stark an der Platinfläche, z. B. bei Zink und Zinn, so dafs das Platin dadurch bei der Metallauflösung etwas aufgelockert wird. In solchen Fällen kann man die Schale erst mit einer dünnen Haut von Kupfer oder Silber überziehen. Ausgefälltes Gold entfernt man mit Hilfe von Chromsäureanhydrid in gesättigter Chlornatriumlösung.

Bisweilen sinkt während der Ausfällung das Niveau der Flüssigkeit, wodurch das schon ausgefällte Metall oxydiert werden kann. In solchen Fällen ersetzt man hin und wieder das verdunstete Wasser.

Charakteristisch für diese Ausfällungen zu analytischen Zwecken ist, dafs sie beinahe immer auf Sekundärprozesse begründet sind (vergl. S. 268). Bei den Analysen nimmt man eine so grofse Probe, dafs man etwa 0,1—0,4 g des auszufällenden Metalles erhält. Um sekundäre Elektrolyse zu erzielen, setzt

man verschiedene andere Elektrolyte zu. Der einfachste Fall ist, dafs man die entsprechende Säure im Überschufs anwendet. Dabei ist ein merklicher Teil der Metallabscheidung primär. Diese Methode wird angewendet: Für die Ausfällung von Kadmium (schwach schwefelsaure Lösung, $t = 70—80°$ C, Stromdichte pro Quadratdecimeter $D = 0{,}6—1$ Am.), Kupfer (Lösung mit 8—10 Prozent Salpetersäure oder Schwefelsäure; $D = 1—1{,}5$ Am. in kalter oder warmer Lösung; bei schwefelsaurer Lösung übt ein Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminsulfat oder 1 g Harnstoff eine sehr günstige Wirkung auf die Kohärenz des Niederschlages aus, Chloride dürfen nicht anwesend sein), Quecksilber (5 Proz. HNO_3, $D = 0{,}5$ Am.) Wismut (als Amalgam mit einer entsprechenden Menge *Hg*-Salz; unter 1,8 V. fällt nur Quecksilber), Platin (mit 3 Proz. Schwefelsäure, giebt kohärentes Metall bei $D = 0{,}05$ und $t = 65°$, dagegen Platinmohr bei Zimmertemperatur und $D = 0{,}1—0{,}2$, $E = 1{,}2$ V) und Palladium (welches ebenso wie Platin behandelt wird).

In anderen Fällen verwendet man Doppelsalze. Die Doppelsalze von Nickel und Kobalt mit Ammoniumsulfat geben in ammoniakalischer Lösung (30—40 cc NH_3-Lösung) gute Niederschläge. ($t = 50°$, $D = 0{,}5—1{,}5$ Am.) (Nach Fresenius und Bergmann).

Die meisten Schwermetalle geben mit Ammoniumoxalat Doppelsalze, welche mit Vorteil zu Metallausscheidung verwendet werden. Diese Fällungsmethode ist besonders von Classen ausgearbeitet worden. Bei der Fällung von Eisenmetallen ist die Anwesenheit von Nitraten zu vermeiden. Bei Fällung von Zink, Kadmium, Kupfer und Zinn hält man die Lösung durch Oxalsäurezusatz schwach sauer. Dem Salz wird eine etwa äquivalente Menge des Ammoniumoxalates zugesetzt.

In dieser Weise werden gefällt: Eisen ($t = 20—40°$, $D = 1—1{,}5$ Am., $E = 3{,}6—4{,}3$ V.), Kobalt ($t = 60°—70°$, $D = 1$ Am., $E = 3{,}1—3{,}8$ V), Nickel ($t = 60°—70°$, $D = 1$ Am., $E = 2{,}9—3{,}1$ V), Zink ($t = 50°—60°$, $D = 0{,}5—1$ Am., $E = 3{,}5—4{,}8$ V.), Kadmium ($t = 70°$, $D = 0{,}5—1$ Am., $E = 3—3{,}1$ V), Kupfer ($t = 80°$, $D = 1$ Am., $E = 2{,}5—3{,}1$ V.), Quecksilber (Zimmertemperatur, $D = 0{,}1—1{,}0$ Am., $E = 2{,}5—3{,}5$ V) und Zinn (Zimmertemperatur, $D = 0{,}2—0{,}6$, $E = 2{,}7—3{,}8$ V). Aluminium und Uran fallen aus solchen Lösungen als Hydrate, Chrom wird zu Chromsäure oxydiert, Beryllium geht in saures Karbonat über.

Die bei der technischen Metallausscheidung so wichtigen Doppelcyanide spielen auch hier eine grofse Rolle. Cyankalium wird zur Lösung gesetzt, bis sie wieder klar wird, und dann in etwas Überschufs. In dieser Weise werden gefällt: Zink ($t = 50°$, $D = 0{,}5—1$ Am/dm²), Kadmium ($t = 20°$, $D = 0{,}5$ Am.), Kupfer, Silber ($t = 20°—60°$, $D = 0{,}2—0{,}5$ Am., $E = 3{,}7—4{,}8$ V für *Ag*, 2,5 V für *Cu*), Quecksilber ($t = 20°—60°$, $D = 0{,}5—1$ Am., $E = 3{,}7—4{,}5$ V; Waschen mit Alkohol ist zu vermeiden) und Gold ($t = 50°—60°$, $D = 0{,}3—0{,}8$ Am., $E = 2{,}7—4$ V).

Die Sulfosalze von Antimon und Zinn geben auch sehr brauchbare Fällungen ($t = 70°—80°$ bezw. $50°—60°$, $D = 1—1{,}5$ bezw. 1—2 Am., $E = 1—1{,}8$ bezw. 4—5 V.). Bei Antimon wird das *Na*-, bei Zinn das NH_4-Salz empfohlen.

Zuweilen werden weinsaure Doppelsalze benutzt, so bei Fällung von Zink (bei Zusatz von Seignettesalz und $NaOH$, $t = 40°—50°$, $D = 0{,}4—0{,}7$) und Zinn (zu 1 g $SnCl_2$ werden 6 g Weinsäure und 6 g Ammonacetat, sowie 1 g Hydroxylaminchlorhydrat oder -sulfat gesetzt, $t = 60°—70°$, $D = 0{,}7—1{,}0$ Am).

Zink kann mit Vorteil aus Doppellactaten, Kupfer aus *Na*-phosphat-Doppelsalz ausgeschieden werden.

Superoxydniederschläge. Die Metalle Blei und Mangan, lassen sich nicht gut an der Kathode ausscheiden. Das erste Metall kann wohl auch so quantitativ gefällt werden, beim Auswaschen und Trocknen oxydiert es sich aber leicht an der Luft. Dagegen sind die Superoxyde dieser beiden Metalle leicht an der Anode in beständiger und kohärenter Form zu erhalten. Zur Erzielung eines solchen Resultates empfiehlt es sich eine mattierte Platinschale zur Elektrolyse zu verwenden. Bei Bleiausfällung setzt man wenigstens 10 Prozent Salpetersäure zur Flüssigkeit, wodurch Bleiausfällung an der Kathode verhindert wird und elektrolysiert bei 50°—60° C mit einer Stromdichte von 1,5 Am. (2,5 V). Die Auswaschung geschieht bei Stromdurchgang, wonach bei 180°—190° getrocknet wird, um Hydratwasser zu entfernen. Anwesenheit von Chloriden oder mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen ist zu vermeiden.

Bei Ausfällung von Mangan als Superoxyd setzt man zu 0,7 g Mangansulfat etwa 10 g Ammoniumacetat und 2 g Chromalaun hinzu und elektrolysiert bei 80° mit einer Stromdichte

von etwa 0,6—0,9 Am. ($E = 3$—5 V). Der Chromalaun soll den aus der Anode ausgefällten Sauerstoff entfernen, welcher sonst die Kohärenz des Niederschlages vermindert. Nach Auswaschen des Niederschlages, welcher aus einem wasserhaltigen Superoxyd besteht, wird derselbe durch Erhitzung der Platinschale mit der Spitze einer Gebläseflamme, zu Manganoxydoxydul, Mn_3O_4 umgesetzt. Es wird empfohlen nochmals zu waschen, um die letzten Chromsäurereste herauszubekommen, und dann zu trocknen. Wenn in der Lösung Metalle vorhanden sind, die zufolge der Anwesenheit des Chroms gefällt werden können, ersetzt man den Chromalaun durch 5—10 cc Alkohol ($t = 70$, $D = 0{,}15$ Am., $E = 1{,}2$ V). Anwesenheit von Chloriden stört.

Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak. Ein anderer sekundärer Prozefs, welcher in der Analyse Anwendung gefunden hat, ist die kathodische Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak. Nach Ulsch verfährt man am einfachsten so, dafs eine Nitratlösung, zu welcher eine bekannte Menge Schwefelsäure in Überschufs zugesetzt worden ist, zwischen einer Kupferdrahtspirale als Kathode und einem in ihrer Mitte gehaltenen Platindraht als Anode elektrolysiert wird. Die Stromdichte an der Kathode, die anfangs etwa 1,5 Am. betragen mag, sinkt allmählich mit dem Säuregehalt. Anfangs wird der ausgeschiedene Wasserstoff vollständig zur Reduktion der Salpetersäure verwendet, später entweichen Wasserstoffbläschen von der Kathode. Nachdem dies eine kurze Zeit (bei zweiprozentiger Salpetersäurelösung etwa zehn Minuten) fortgedauert hat, ist die Reduktion vollendet.

Kupferraffinierung. Das ungleiche Verhalten der Lösungen der verschiedenen Metalle bei der Elektrolyse führt es mit sich, dafs man durch diesen Prozefs die Metalle voneinander trennen kann. Teils werden einige Metalle vom Strom nicht ausgefällt, wie Aluminium und Uran, teils fallen die Metalle von geringer Lösungstension bei einer elektromotorischen Kraft zwischen den Polplatten, welche ungenügend ist, um Metalle mit gröfserer Lösungstension auszufällen. Als ein lange bekanntes Beispiel dieser partiellen Fällung möge die in industrieller Hinsicht sehr wichtige Kupferraffination angeführt werden, welche neuerdings einer eingehenden Untersuchung von Neumann unterworfen wurde.

Bei der Kupferraffinierung werden als Kathoden dünne Kupferbleche, als Anoden Stücke von unreinem Gufskupfer in breite Gefäfse eingehängt, die mit einer Lösung von Kupfersulfat und Schwefelsäure beschickt werden. Beim Durchgang des Stromes fällt Kupfer in kohärenter Form aus, während das Rohkupfer der Anode sich auflöst. Man arbeitet mit einer Elektrodenspannung von 0,25—0,7 und im Mittel etwa 0,35 V. Die Stromdichte wird zwischen 0,2 und 0,9 Am. pro Quadratdecimeter gewählt. Eine Temperatur von etwa 40° ist für den Prozefs günstig. Allmählich lösen sich die in dem Rohkupfer befindlichen Metalle von hoher Lösungstension, Eisenmetalle (Eisen, Zink, Nickel und Kobalt) auf, so dafs das Bad immer reicher an solchen Sulfaten, dagegen ärmer an Kupfersulfat wird. Die übrigen Verunreinigungen des Rohkupfers, wie Silber, Gold, Wismut, Antimon und Blei bleiben ungelöst oder bilden unlösliche Verbindungen (hauptsächlich basische Salze) und fallen von der Anode in den sogenannten Anodenschlamm herunter. Arsen, und teilweise Antimon und Wismut gehen etwas in Lösung, so dafs man sie gelegentlich, durch Behandlung des Bades mit Kupferoxyd, ausfällen mufs. (Auch Zinn wird in ähnlicher Weise etwas gelöst, soll aber für die Güte des ausfallenden Kupfers nicht nachteilig sein).

Man könnte nun glauben, dafs es sich zweckmäfsig erweisen würde, jede Spur des Kupfers in dieser Weise auszufällen, so dafs zuletzt das Kupfersulfat in Ferrosulfat übergehen würde. Indessen ist es nach Neumann nicht so. Bei seinen Untersuchungen wurden Anoden von 50 Prozent Kupfer und 50 Prozent Nickel, oder von 65 Prozent Kupfer und 35 Prozent Zinn angewandt. Der Elektrolyt hielt von Anfang an im ersten Falle 46 g Kupfer und 150 g Schwefelsäure, im zweiten 23 g Kupfer und 40 g Schwefelsäure pro Liter. Die Temperatur war 30 bezw. 50° C, E war 0,5 V. Aus diesen Angaben kann man schliefsen, dafs nur etwa 2 Prozent des Stromes durch das Kupfersulfat ging, dafs also der gröfste Teil des ausfallenden Kupfers sekundär ausgeschieden wurde. Die Stromdichte, die Anfangs 2,0 bezw. 1,3 war, sank allmählich auf 1,0 bezw. 0,6 Am/dm^2. Anfangs fiel das Kupfer sehr schön, bis die Menge des Nickels oder Zinks doppelt so grofs wurde wie diejenige des Kupfers im Bade. Sinkt die Kupfermenge noch weiter,

so fängt der Kupferniederschlag an knospig oder warzig zu werden, und später wird er durch ausfallenden Wasserstoff schwammig; aufserdem wird dabei die Stromausbeute stark herabgesetzt. Es empfiehlt sich dann neue Lauge zu nehmen, und das Kupfer aus der alten Lauge mittels Schwefelwasserstoff von den anderen Metallen abzuscheiden. Während des Prozesses löste sich zufolge von Sekundäraktionen mehr Metall in der Flüssigkeit auf als niedergeschlagen wurde.

Infolgedessen nimmt der Schwefelsäuregehalt ab (falls nicht durch Verdunstung die Konzentration vergröfsert wird). Dazu trägt bei der technischen Kupferraffinierung auch der Umstand bei, dafs sich unlösliche Sulfate bilden, welche zu Boden fallen. Die Wirkungsweise der Säure läfst sich aus einer Arbeit von Förster ersehen. Zunächst mag erwähnt werden, dafs sie die Leitfähigkeit des Bades höchst bedeutend erhöht und dadurch Energieverlust in Form von Joule-Wärme verhindert. Aber die Hauptrolle spielen die Kuproionen in der Lösung. Bei sehr geringen Stromdichten (unter 0,01) bildet sich bei der Auflösung an der Anode Kuprosulfat (bei gewöhnlicher Temperatur). Bei höheren Stromdichten entstehen dagegen immer gröfsere Mengen von Kuprisulfat. Die relative Menge der neugebildeten Kupro- und Kupri-Salze ändert sich mit steigender Temperatur, so dafs bei 100° und Stromdichten bis zu 0,3 Am/dm² beinahe ausschliefslich Kuprosalz entsteht. Dieses Kuprosalz ist höchst nachteilig für die Elektrolyse. Es zerfällt nämlich partiell nach der Gleichung:

$$Cu_2 SO_4 + H_2 O \rightleftarrows Cu_2 O + H_2 SO_4$$

$$(\text{oder } 2 \overset{+}{Cu} + H_2 O \rightleftarrows Cu_2 O + 2 \overset{+}{H}).$$

Je mehr an Säure (bzw. an Wasserstoffionen) anwesend ist, desto höher kann die Kuproionenkonzentration werden, ohne dafs Zerfall eintritt.

Andererseits stehen die Kuproionen mit den Kupriionen in Gleichgewicht nach der Formel:

$$2 \overset{+}{Cu} = Cu + \overset{++}{Cu}$$

Kuproion = Kupfer, Kupriion.

Bei einem bestimmten Säure- (Wasserstoffionen-) Gehalt, der mit steigender Temperatur zunimmt, scheidet sich kein Kupferoxydul mehr aus. Dieses fällt teilweise auf die Ka-

thode und bildet schlechtleitende Partien, wovon das warzige Aussehen von gewissen Kupferausscheidungen herrührt. Dadurch wird das Metall minderwertiger und wenig kohärent, so dafs man diese Ausscheidung zu vermeiden sucht, was mit Hilfe von Schwefelsäurezusatz geschehen kann. Man kann auch in anderer Weise, nämlich durch Zusatz von organischer Substanz, z. B. Alkohol, die Ausfällung von Kupferoxydul verhindern. Vermutlich wirkt die organische Substanz einfach reduzierend. Oettel, der die Genauigkeit des Kupfervoltameters studierte, fand, dafs ein Zusatz von 5 Gewichtsprozent Alkohol genügt, um der bei geringen Stromdichten lästigen Ausscheidung von Kupferoxydul an der Kathode Einhalt zu thun. Solche Zusätze von organischer Substanz sind in der Praxis (wegen der Kostspieligkeit) wenig gebraucht. Man benutzt anstatt derselben Zusatz von Schwefelsäure. Dabei mufs man den Schwefelsäuregehalt und die Stromdichte nicht allzu grofs nehmen, damit sich nicht so viel Wasserstoff an der Kathode ausscheidet — die Sekundärprozesse reichen nicht aus, ihn zu entfernen — dafs das gefällte Metall dadurch schwammig und pulverig wird. Durch Veränderung der Stromdichte kann man kleine Veränderungen in dem ausgefällten Metall zustande bringen, welche auf die Härte und Leitfähigkeit für Elektricität grofsen Einflufs haben, wovon man in der Praxis Gebrauch macht.

Je geringer die Zahl der Kupriionen, um so geringer ist auch die Konzentration der Kuproionen; nach der letzten Gleichung sollten diese Konzentrationen der Quadratwurzel aus derjenigen der Kupriionen proportional sein. Die Konzentration der Kupriionen wird stark vermindert, teils durch Säurezusatz, und in noch viel höherem Grade durch Zusatz von Salzen, welche Bildung von Kupfer-Doppelsalzen hervorrufen. Vielleicht beruht auch auf diesen Umstand die relativ gute Ausfällung von Kupfer aus Doppelsalzen. Man kann sich wohl vorstellen, dafs bei einigen anderen Metallen ähnliche Verhältnisse vorkommen. Bei Silberausscheidung setzt man häufig organische Körper zum Bade „um den Glanz des Metalles zu erhöhen“.

Ausfällung eines Metalls aus der Lösung zweier Metallsalze. Enthält eine Lösung zwei Metalle von verschiedener Lösungstension, wie etwa Silber und Kupfer als Nitrate, so können bei der Elektrolyse einer solchen Lösung zwei Fälle

eintreten. Entweder es ist die elektromotorische Kraft, welche zur Ausfällung angewandt wird, so grofs (über 1,14 Volt), dafs sie sowohl die Lösungstension des Silbers, als auch diejenige des Kupfers zu überwinden imstande ist, oder aber sie vermag zwar erstere, aber nicht letztere zu überwinden, nämlich dann, wenn sie zwischen 0,7 und 1,14 Volt liegt. Dies giebt eine Methode, welche von Freudenberg vorgeschlagen und angewandt wurde, um Metalle voneinander analytisch zu trennen. Liegen die Lösungstensionen der beiden Metalle einander nahe, so liefert indessen die Methode nicht immer gute Resultate. Auch in der Praxis hat diese Methode grofse Anwendung gefunden, beispielsweise zur Trennung des Goldes von den Platinmetallen, wobei Gold (aus salzsaurer Lösung) am leichtesten ausgefällt wird, oder zur Scheidung des Silbers vom Kupfer u. a. Metallen (aus salpetersaurer Lösung). Hierher gehört auch der äufserst wichtige Prozefs der Raffination des Rohkupfers.

Reicht die elektromotorische Kraft hin, um die beiden in Lösung befindlichen Metalle auszufällen, so findet im allgemeinen eine gleichzeitige Abscheidung der beiden statt. Sehr oft tritt aber nach der primären Ausscheidung ein sekundärer Prozefs zwischen dem Metall von der höheren Lösungstension und dem Salz des anderen Metalls ein.

Wird z. B. eine Lösung, welche Kupfer- und Zinksulfat enthält, der Elektrolyse unterworfen, so wird, nach der einfachsten Annahme, zunächst sowohl Zink als Kupfer ausgefällt, aber in einer sekundären Reaktion wird das Zink gelöst und eine äquivalente Menge Kupfer niedergeschlagen. Dies tritt besonders dann ein, wenn die Abscheidung langsam vor sich geht, d. h. wenn die Stromdichte klein ist. Enthält die Lösung viel Zink und wenig Kupfer, so kann der Fall eintreten, dafs sich nicht alles Zink lösen kann, da die Kupferionen nur langsam durch Diffusion zur Kathode gelangen, und man erhält dann eine Abscheidung von Zink neben Kupfer. Auf diese Weise läfst sich Messing elektrolytisch gewinnen. Noch besser gelingt dies, wenn man Cyankaliumlösungen der beiden Metalle anwendet, da deren elektromotorische Stellung nicht sehr verschieden ist. Man mufs indessen eine hinreichend hohe Stromdichte anwenden (ungefähr 0,6 Am/dm^2) um nicht einen allzu starken Kupfergehalt in der Fällung zu erhalten, wenn gleiche Teile von Zink

und Kupfer im Bade gelöst sind. Als Anode wird ein Messingstück angewandt, das aufgelöst wird und so die ausgefällten Metalle im Bad ersetzt.

Stellung des Wasserstoffs bei der Abscheidung. Da fast stets wässrige Lösungen zur Anwendung gelangen, so tritt sekundäre Abscheidung von Wasserstoff ein (auch eine primäre, die aber, falls Säure nicht anwesend ist, wegen des sehr unbedeutenden eigenen Leitvermögens des Wassers verschwindend klein ist), sobald Metalle ausgefällt werden, deren Lösungstension diejenige des Wasserstoffs übertrifft.

Deswegen ist es ohne besondere Kunstgriffe nicht möglich, die Alkalimetalle, ferner Magnesium und Aluminium aus wässriger Lösung auszufällen, weshalb man diese Metalle aus den Schmelzen ihrer Salze darstellt. Indem man die Alkalimetalle durch eine Quecksilberelektrode auffängt, kann man zwar aus wässriger Lösung eine geringe Menge dieser Metalle in Form von Amalgam gewinnen. Sobald aber eine gröfsere Menge abgeschieden ist, beginnt eine sekundäre Zersetzung des Lösungswassers unter Bildung von Hydroxyd, ein Vorgang dessen man sich bei Kellner's Prozefs zur Darstellung von Alkalihydroxyd bedient.

Ist indessen die Lösungstension des ausgefällten Metalls nicht so hoch wie im erwähnten Fall, beispielsweise bei Zink und Nickel, so läfst sich das Metall aus der wässrigen Lösung, etwa des Sulfates ausfällen, ohne dafs sekundäre Prozesse in bemerkenswertem Mafs störend wirken. Dennoch erhält man in diesen beiden Fällen, zufolge einer geringen Oxydbildung, oft in der Praxis wenig anwendbare Produkte, indem z. B. das abgeschiedene Nickel einen gelben Mifston zeigt, das Zink schwammig wird u. s. w. Diese Oxydbildung kann durch Zusatz von Säure vermieden werden, welche indessen keine starke primäre Ausscheidung von Wasserstoff veranlassen darf. Bei der Elektrolyse von Nickelsalzen setzt man deshalb eine elektrolytisch wenig dissociierte Säure zu, wie Citronen-, Milch- oder Borsäure (auch Phosphorsäure), wodurch man ein weifses Nickel erzielt. Bei der Abscheidung von Zink versetzt man die Lösung mit einer äufserst geringen Menge von (Schwefel-) Säure, etwa 0,01 Prozent, oder von Aluminiumsulfat, das etwas hydrolysiert ist, und verwendet eine hohe Stromdichte — über

1 Am/dm² — um eine sekundäre Wasserstoffentwicklung zu vermeiden. Tritt in diesen beiden Fällen zu viel Wasserstoff auf, so wird das Nickel blättrig und das Zink nicht kompakt.

Analytische Trennung der Metalle. Aus dem Gesagten (S. 262) geht hervor, dafs die Ausfällung von Kupfer aus saurer Lösung seines Sulfats nicht vollständig vor sich gehen kann, wenn andere Metalle, speziell der Eisengruppe oder Zink, anwesend sind. Deshalb kann dieser Prozefs nicht gut zur quantitativen analytischen Trennung des Kupfers von positiveren Metallen verwendet werden. Aus ähnlichen Gründen können mehrere von den oben angeführten Verfahren, welche bei der Ausscheidung eines einzelnen Metalles brauchbar sind, zur Scheidung von anderen Metallen nicht dienen. Man kombiniert deshalb gewöhnliche analytische Methoden mit den elektroanalytischen. Gilt es beispielsweise, Eisen neben Nickel oder Kobalt zu bestimmen, so fällt man die beiden Metalle aus, bestimmt auf diese Weise den Totalgehalt, löst danach die Fällung in Schwefelsäure und titriert mit Kaliumpermanganat, woraus der Eisengehalt bestimmt wird.

Von Zink lassen sich die drei genannten Eisenmetalle, die untereinander elektroanalytisch nicht trennbar sind, in Cyankaliumlösung trennen, aus welcher Lösung Zink zuerst fällt. Von Aluminium und Chrom sind die vier genannten Metalle leicht scheidbar, indem jene nicht in metallischer Form ausfallen.

Kadmium läfst sich von Zink in Cyankalium-, Doppeloxalat- oder schwefelsaurer Lösung (2,4—3,6 Volt Spannung) trennen. Silber läfst sich von Kupfer in salpetersaurer Lösung mit einer elektromotorischen Kraft von 1,36 Volt, in Cyankaliumlösung mit 2,3—2,4 V abscheiden. Wie Silber verhält sich Quecksilber. Kupfer läfst sich von Kobalt, Nickel läfst sich von Kupfer in heifser Oxalatlösung (60°) trennen, Mangan ebenfalls bei Anwesenheit von freier Oxalsäure ($t = 80°$). Kupfer fällt aus schwefelsaurer Lösung bei 1,85 V Spannung, während Kadmium darin verbleibt. Quecksilber läfst sich leicht von den Eisenmetallen Zink und Kadmium in salpetersaurer Lösung scheiden.

Antimon neben Arsen (als Arsensäure, in welche Form das Arsen durch Stromdurchgang bei Anwesenheit von Alkali

übergeführt werden kann) und Zinn fällt allein in konzentrierter Natriumsulfidlösung. Arsen wird am besten chemisch von Zinn abgeschieden. Diese drei Metalle sind am besten von anderen Metallen chemisch (mittels Schwefelammonium) zu trennen und gesondert für sich zu behandeln.

Primäre und sekundäre Metallausfällung. Schon vor ungefähr 40 Jahren machte Bunsen die Beobachtung, dafs Metalle, welche sekundär ausgefällt wurden, eine gleichmäfsigere und schönere Oberfläche besitzen, als solche, welche primär abgeschieden waren. Auch hat man beobachtet, dafs primär entwickelter Wasserstoff in grofsen Gasblasen die Lösung verläfst, während sich bei der sekundären Abscheidung, z. B. bei der Elektrolyse einer Alkalisalzlösung gegen eine Quecksilberkathode, ein feiner Nebel von äufserst kleinen Bläschen bildet. Diese Eigentümlichkeit beruht vermutlich darauf, dafs ein Körper, welcher ausgefällt wird, wegen der Arbeitsleistung bei der Oberflächenbildung leichter auf schon vorher vorhandenen Partieen derselben Substanz, als auf fremder Substanz sich abscheidet. Man kann ja auch ein Salz, wie etwa Glaubersalz, leicht in übersättigter Lösung halten, sofern nicht Krystalle dieses Salzes anwesend sind, in welchem Fall das ausfallende Salz sich stets an den bereits vorhandenen Krystallen abscheidet, sobald der Sättigungsgrad der Lösung etwas überschritten ist. Fällt man deswegen beispielsweise Silber primär aus Silbernitratlösung aus, so scheidet sich dasselbe körnig, krystallinisch ab, da es mit Vorliebe zu den bereits ausgefällten Silberkrystallen geht. Wird hingegen das Silber sekundär aus Silbercyankalium elektrolysiert, so scheidet sich primär das positive Ion dieses Salzes, Kalium, ab, welches dann sekundär das Silber ausfällt. Dieses Silber setzt sich natürlich an den Stellen ab, wo sich vorher das primär ausgefällte Kalium befand. Letzteres hat aber keinen Grund an den Stellen auszufallen, wo sich schon das Silber befindet; folglich geschieht die Abscheidung des Silbers gleichförmiger, und es entsteht ein glatter schöner Überzug der Elektrode. In diesen Fällen braucht man die Stromdichten nicht grofs zu machen, sondern es sind oft gerade kleinere vorteilhafter. So arbeitet man bei der Versilberung mit Kaliumsilbercyanid mit 0,15—0,5 Am/dm^2, bei der Vergoldung mit Kaliumgoldcyanid mit 0,2—0,25 Am/dm^2.

Aus den erwähnten Gründen bedient man sich beinahe immer in der Galvanostegie, wo es auf eine gleichmäfsige Oberfläche des Überzugs ankommt, der sekundären Elektrolyse, wobei man mit Vorliebe, besonders bei der Abscheidung von Silber, Gold und Kupfer Doppelcyanide anwendet, oft auch, wie bei der Ausfällung von Nickel oder Eisen, das Ammoniumsulfat-Doppelsalz des betreffenden Metalles. Diese Arbeiten führt man oft, wie z. B. die Vergoldung, bei ziemlich hoher Temperatur aus, wodurch die sekundären Ausfällungen erleichtert werden.

Es ist eine Erfahrungsthatsache, dafs verhältnismäfsig kleine Zusätze organischer Körper, wie Alkohol, Zucker und Gelatine verschiedene Eigenschaften, wie die Dichte, den Glanz und die Elasticität der ausgefällten Metallschichten verbessern. Theoretisch hat man diese Einflüsse noch nicht aufzuklären vermocht. Vielleicht hängen diese Verhältnisse, wie die vorher erwähnten, mit Oberflächenerscheinungen zusammen (vergl. S. 264).

Verschiedenheit des Temperatureinflusses bei primären und sekundären Prozessen. Im allgemeinen nimmt, wie bereits öfters erwähnt, die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Prozesse sehr erheblich mit der Temperatur zu. Die sekundären Prozesse sind nun, wie wir oben gesehen haben, rein chemischer Natur, und eine Temperaturerhöhung vergröfsert deshalb ihren Einflufs in hohem Grade. Zwar kennt man eine Ausnahme, nämlich die Wasserstoffentwicklung aus einer Säure in sehr verdünnter (0,1-normaler und schwächerer) Lösung durch Zink, besonders bei hohen Temperaturen. Indessen werden in der Praxis so verdünnte Lösungen wohl sehr selten angewandt, und wir können deshalb im grofsen und ganzen von dieser Abweichung absehen. (Vergl. S. 100).

Im Gegensatz zu den sekundären Vorgängen hängen die primären elektrolytischen Abscheidungen nur von der Stromstärke ab, welche ja mit der Temperatur insofern etwas variiert, als der Leitungswiderstand im elektrischen Trog bei Erwärmung geringer wird. Wird also ein primärer Prozefs von einem sekundären Prozefs gestört, so kann man allgemein diese Störung steigern oder erniedrigen, indem man die Temperatur erhöht oder senkt. Bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat mit einer Quecksilberkathode wird primär in das Quecksilber Kalium, unter Bildung von Kaliumamalgam abgeschieden, welches nachher

sekundär Wasserstoff entwickelt. Je höher die Temperatur ist, desto früher tritt letzterer Vorgang ein. Unter Anwendung von 0,053 Ampere und einer kreisrunden Quecksilberkathode von 3,7 mm Durchmesser, verflossen z. B. bei einer Elektrolyse einer 1-norm. K_2SO_4-Lösung 25 Sekunden bei 20°, aber nur 7,6 Sekunden bei 83° bis Wasserstoff entwickelt wurde.

Diese Verhältnisse sind nicht ohne Bedeutung für die Praxis. Bei der Abscheidung von Bronze, also von Kupfer und Zinn, wo durch einen sekundären Prozefs das Zinn sich zu lösen und Kupfer niederzuschlagen sucht, darf nach Fontaine die Temperatur 36° nicht überschreiten.

Auch bei primär verlaufenden Prozessen an organischen Substanzen besitzt die Temperatur keinen erheblichen Einflufs, wie dies z. B. Tafel für die elektrolytische Reduktion des Caffeïns und anderer schwer reducierbarer Substanzen nachgewiesen hat.

In anderen Fällen will man einen sekundären Prozefs begünstigen, und dann ist es gewöhnlich vorteilhaft, nicht zu tiefe Temperaturen zu wählen. So wird vorgeschrieben, dafs bei der galvanischen Vergoldung (mit Kaliumgoldcyanid) das Bad auf 70—75° gehalten wird, und bei der Abscheidung von Nickel aus Ammoniumnickelsulfat mufs die Temperatur, je nach den Umständen, 50—90° betragen. Ebenso hat sich eine Temperatur von 60° zweckmäfsig erwiesen bei der Darstellung von Jodoform durch Elektrolyse einer mit Soda versetzten Lösung von Jodkalium in verdünntem Alkohol, wobei sich neben Jodoform noch Jodwasserstoff und Kohlensäure bildet.

Bei der analogen Darstellung von Chloral aus Chlorkalium, unter Zuführung von Alkohol, mufs sogar die Temperatur bis 100° gesteigert werden. Auch viele andere elektrolytische Prozesse auf organischem Gebiet, von denen Elbs eine grofse Anzahl eingehender studiert hat, verlaufen am besten bei verhältnismäfsig hohen Temperaturen.

Zuweilen gehen mehrere sekundäre Prozesse gleichzeitig vor sich, wie beispielsweise bei der Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen mit einer Platinanode. In diesem Fall wird primär an der Anode Chlor ausgefällt, welches dann zu einer sekundären Bildung von Hypochlorit, Chlorat und Sauerstoff Veranlassung giebt. Das Hypochlorit tritt hauptsächlich bei tieferer, das

Chlorat, ebenso wie der Sauerstoff, bei höherer Temperatur auf.

Man bedient sich, wie in ähnlichen Fällen, dieser Umstände, um nach Belieben die relativen Mengen der verschiedenen elektrolytischen Produkte zu regulieren.

Im allgemeinen werden die sekundären Prozesse, aufser durch die Wärme, auch durch die Umrührung der Flüssigkeit, gefördert. Dadurch werden den an den Elektroden primär abgeschiedenen Ionen stets die zu ihrer Umsetzung nötigen neuen Mengen derjenigen Substanzen zugeführt, welche nicht in die Ionen eingehen und durch sekundäre Prozesse verbraucht werden. Da nun eine Zufuhr von Wärme immer eine Umrührung im elektrolytischen Bade veranlafst, so ist die Begünstigung der sekundären Prozesse durch die Wärme eine doppelte.

Voltameter. Auf die Ausscheidung von Gasen oder Metallen sind die Voltameter begründet, welche zur Strommessung verwendet werden. Das älteste dieser Instrumente ist das Knallgasvoltameter, in welchem man elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff und Wasserstoff einzeln oder beide zusammen in kalibrierten Röhren aufsammelt. Früher benutzte man Schwefelsäure als Elektrolyt. Es entstanden dabei sekundäre Umlagerungen, indem auf Kosten des Sauerstoffs Überschwefelsäure, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurden. Man ersetzte dann die Schwefelsäure durch Phosphorsäure und später durch Kalilaugenlösung, wobei man die Elektroden, die sonst aus Platin waren, aus Nickel verfertigen konnte. Oder man mafs nur den abgeschiedenen Wasserstoff (bei schwachen Strömen), da die Störungen am Sauerstoffpol stattfinden. Das Gasvolumen mufs wegen des darin befindlichen Wasserdampfes, des von 760 mm abweichenden Barometerdruckes, und der über 0° gelegenen Temperatur reduciert werden. 1 Coulomb entspricht 0,174 cm^3 Knallgas oder 0,116 cm^3 Wasserstoff, 1 Am. entwickelt pro Minute 6,96 cm^3 Wasserstoff.

Wegen den vielen Ungenauigkeiten des Knallgasvoltameters hat man dasselbe durch Silber- oder Kupfervoltameter ersetzt. Im Silbervoltameter dient ein Platintiegel als Kathode, eine Silberstange in seiner Mitte als Anode. Um zu verhindern, dafs Stücke (besonders Superoxyd) von der Anode herabfallen, umgiebt man sie mit einer Düte von Fliefspapier oder hängt unter ihr eine kleine Glasschale auf. Zur Vermeidung von

Superoxydbildung kann man auch etwas Alkohol zur Flüssigkeit setzen, welche aus Silbernitratlösung (15—30 Proz.) besteht. Die Stromdichte kann sehr stark variabel sein.

Im Kupfervoltameter sind zwei dicke Anodenkupferplatten und in ihrer Mitte ein dünnes Kathodenkupferblech in ein Becherglas eingehängt. Die Lösung enthält etwa 15 Proz. Kupfervitriol, 5 Proz. Schwefelsäure und 5 Proz. Alkohol. Bei Stromdichten unter 0,4 Am/dm^2 wirkt die Oxydation durch den Luftsauerstoff merklich störend ein. Wenn man mit solchen Stromstärken arbeitet, versieht man das Voltameter mit einem Deckel und leitet über der Flüssigkeit einen schwachen Wasserstoffstrom durch. 1 Coulomb entspricht 1,118 mg Silber und 0,3284 mg Kupfer. 1 Ampere scheidet also pro Minute 0,06708 g Silber oder 0,0197 g Kupfer an der Kathode aus, welche nach dem Waschen gewogen wird.

---

17. Kapitel.

Wärmeentwicklung durch den elektrischen Strom.

Übersicht. Wenn sich Elektricität durch einen, aus einem oder mehreren Leitern bestehenden Stromkreis bewegt, so wird in demselben eine Wärmemenge W entwickelt, welche nach dem Vorhergehenden (vergl. S. 10 und 193) mittels der Formel:

$$W = 0{,}24\, i \,.\, \varepsilon \text{ cal}$$

berechnet werden kann, wo i die Stromstärke in der Bahn (in Ampere) und ε die Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden der Leitung (in Volt) angiebt. Wird die Leitung durch einen einheitlichen Metalldraht, oder durch eine Flüssigkeitssäule gebildet, so wird die Wärme darin gleichförmig entwickelt. Ist hingegen die Strombahn nicht homogen, kommen verschieden temperierte Stellen oder Berührungsflächen zwischen ungleichen Körpern vor, so tritt die Wärme ungleich verteilt auf.

Die oben gegebene Gleichung läfst sich im erstgenannten Fall auch in folgender Form schreiben:

$$W = 0{,}24\, i^2 m = 0{,}24 \frac{\varepsilon^2}{m} \text{ cal},$$

wo m den Widerstand zwischen den beiden Enden der Leitung bedeutet. Diese Wärmemenge, welche in einem einheitlichen Leiter durch den einer Reibung analogen Widerstand entwickelt wird, bezeichnet man als Joule'sche Wärme. Aufser dieser tritt noch eine Wärmetönung an den Kontaktstellen, z. B. zwischen zwei Metallen auf, der sog. Peltier-Effekt, welcher durch den Ausdruck gemessen wird:

$$W_1 = 0{,}24\, \pi \,.\, i \text{ cal},$$

wo π die elektromotorische Kraft des Peltier-Effekts bezeichnet.

Aufserdem hat W. Thomson (Lord Kelvin) gezeigt, dafs zwischen verschieden temperierten Teilen eines und desselben metallischen Leiters eine elektromotorische Kraft auftritt, welche einen Wärmetransport von den wärmeren zu den kälteren Teilen herbeizuführen strebt.

Dieser sog. Thomson-Effekt, der für Metalle sehr unbedeutend ist, tritt auch in Flüssigkeiten und vermutlich auch in Gasen auf. Derselbe ist noch wenig erforscht, und kann im folgenden vernachläfsigt werden. Was im besonderen die galvanischen Säulen und die elektrolytischen Zersetzungsgefäfse angeht, so wird in diesen, aufser der Joule-Wärme durch die chemischen Umsetzungen für jedes g-Äquivalent eine Wärmemenge ω entwickelt, welche zum Teil zur Leistung der Stromarbeit — gemessen durch den Ausdruck 23070 P — verbraucht wird. (P bezeichnet die elektromotorische Kraft des Elementes oder Zersetzungsgefäfses (vergl. S. 195).

Die Wärmemenge

$$W_2 = \omega - 23070\,P$$

wird *lokale Wärme* genannt und verbleibt, wie auch die Joule'sche Wärme, im Element oder Gefäfs (Voltameter), in welchem der elektrolytische Prozefs vorgeht.

In Elementen ist ω gewöhnlich positiv, wie auch P, in Zersetzungszellen dagegen negativ.

Lichtbogen. Die stärkste Wärmeentwicklung tritt jedoch beim Durchgang der Elektricität durch Gase auf. Derselbe kann sowohl disruptiv sein, wie bei der Funkenentladung und Ausströmung der Elektricität durch Spitzen, als auch kontinuierlich, unter Entstehung eines Lichtbogens. In den ersteren Fällen sind die transportierten Elektricitätsmengen sehr unbedeutend.

Der Lichtbogen oder Voltabogen, welcher nunmehr eine hervorragende Rolle in der Beleuchtungstechnik spielt, wurde 1808 von Volta entdeckt und wurde später von mehreren Forschern eingehend studiert.

Edlund zeigte, dafs die Potentialdifferenz ε zwischen zwei Kohlenspitzen, zwischen welchen ein Lichtbogen brennt, durch die Formel ausgedrückt werden kann:

$$\varepsilon = a + bl,$$

wo a und b Koeffizienten sind, welche allmählich mit der

Stromstärke zunehmen, während l die Länge des Lichtbogens bezeichnet.

Läfst man l sehr klein (0,5 mm) werden, so kann man schon mit einer Potentialdifferenz von nur 25—30 Volt einen Lichtbogen erzeugen. Doch ist es sehr schwer, diesen Bogen brennend zu erhalten. Auf der negativen Kohle bildet sich eine schwammartige Erhöhung von Kohle, welche von der positiven Kohle übergeführt wird; letztere wird dabei verzehrt und erhält die wohlbekannte kraterförmige Vertiefung. Läfst man diese Erhöhung sich weiter ausbilden, so können die beiden Kohlenspitzen in Kontakt geraten, fällt sie dagegen ab, so wächst plötzlich die Bogenlänge l und der Bogen erlischt. Die gewöhnlichen Lichtbogen haben eine Länge von mindestens 2 mm, meist aber 4—5 mm und erfordern eine Potentialdifferenz von 40—45 Volt.

Lichtbogen, welche durch eine Potentialdifferenz von nur 30—40 Volt unterhalten werden, brennen ungleichmäfsig und mit zischendem Geräusch.

Auch eine gewisse minimale Stromstärke hat sich nötig erwiesen, um einen ruhigen Lichtbogen zu erzeugen. Es ist zwar gelungen, Lichtbogen mit 1—2 Ampere und 40—45 Volt brennen zu lassen, jedoch mufs dann die Regulierung der Bogenlänge äufserst fein und empfindlich sein, weswegen eine so geringe Stromstärke in der Praxis nicht angewendet wird. Dabei sind auch ausgezeichnet gute, harte und dünne Kohlenstifte erforderlich. Die gebräuchliche Stromstärke in Bogenlampen beträgt 4—25, am häufigsten 8 Ampere, wobei eine Potentialdifferenz von etwa 42 Volt und Kohlenstäbe von 8—18 mm Durchmesser zur Verwendung kommen.

Nach Messungen, welche während der elektrischen Ausstellung in Frankfurt a. M. 1891 angestellt wurden, ist die Maximallänge l eines Lichtbogens, wenn er mit einem Strom von i Ampere gespeist wird, folgende:

i Am.	l mm	i Am.	l mm
10	25	60	94
20	51	70	102
30	68	80	104
40	81	90	112
50	90	100	114

Zuerst wächst die Bogenlänge sehr stark mit der Stromstärke, später bedeutend langsamer. Man erteilt dabei den Kohlen eine solche Gröfse, dafs ungefähr 0,1 Ampere auf 1 mm^2 des Querschnitts kommt.

Uppenborn bestimmte *a* für einen Bogen zwischen Kohlestäben von 12 mm Diameter zu 38 Volt, von welchen 32,5 auf den positiven und 5,5 Volt auf den negativen Pol entfallen; für *b* ergab sich ungefähr 1 Volt pro Millimeter. Hiernach wird verständlich, dafs die unvergleichlich stärkere Wärmeentwicklung am positiven Pol stattfindet, welcher auch 85% des gesamten Bogenlichtes ausstrahlt. Indessen kann die Kohle, nach Violles Messungen, bei Atmosphärendruck nicht höher als bis ungefähr 3500° erhitzt werden, da sie dann sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. Noch gröfsere Hitze erreichen die glühenden Gase des Lichtbogens, deren Temperatur von Rosetti zu ungefähr 4800° geschätzt wird.

Unter den bisher untersuchten gut leitenden Körpern ist die Kohle, mit Ausnahme einiger Oxyde, welche in der Auer-, Jablochkoff- und Nernstlampe zur Verwendung kommen, der feuerbeständigste; sie kann auf 3000 erhitzt werden, ohne merkbar zu vergasen, bei etwas höherer Temperatur erweicht sie und läfst sich schweifsen.

Der Lichtbogen kann während einer kurzen Zeit, etwa 0,1 Sekunde, unterbrochen werden, ohne sein Leitvermögen zu verlieren; deswegen lassen sich Wechselströme zur Speisung des Bogens anwenden, welche in der elektrochemischen Praxis vorgezogen werden, sobald es sich, wie meistens, um die Erzeugung starker Hitze handelt. In diesem Fall werden natürlich die beiden Pole gleich stark verbraucht und erhitzt.

Die Möglichkeit, auf ein kleines Gebiet eine sonst unerreichbare Hitze zu konzentrieren, hat den elektrischen Heizmethoden eine hervorragende Anwendbarkeit zur Erzeugung von Reaktionen verschafft, welche nur bei hohen Temperaturen realisierbar sind.

Einflufs der Temperatur auf chemische Reaktionen. Wie aus dem Inhalt früherer Kapitel hervorgeht, besitzt die Temperatur einen doppelten Einflufs auf chemische Reaktionen. Einerseits wird die Geschwindigkeit derselben mit steigender Temperatur meist aufserordentlich erhöht. Als Beispiel dafür kann die Bildung von Wasser aus Knallgas angeführt werden,

welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar fortschreitet, über 700° aber explosionsartig vor sich geht.

Andererseits wird durch eine Temperaturveränderung das Gleichgewicht verschoben, welches zwischen den Komponenten jedes chemischen Systems besteht. Wir wählen als Beispiel wieder Wasser und Knallgas. Die Theorie (vergl. S. 241) fordert, dafs bei 20° jedes Liter Wasser $0{,}65 . 10^{-27}$ g-Moleküle Wasserstoff und halb so viel g-Moleküle Sauerstoff enthalte, welche zusammen Knallgas bilden. Diese Menge Knallgas kann mit chemischen Mitteln natürlich nicht nachgewiesen, sondern nur aus elektrischen Beobachtungen, wie diejenigen von Helmholtz, berechnet werden. Nun herrscht zwischen dem Wasser und dem in demselben gelösten Knallgas das Gleichgewicht:

$$2 H_2 + O_2 \rightleftarrows 2 H_2O.$$

Wird die Konzentration dieser drei in der Lösung befindlichen Körper mit C_H, C_O und C_{H_2O} bezeichnet, so sollen (vgl. S. 80 u. 90) folgende Gleichungen gelten:

$$C_H^2 . C_O = K C_{H_2O}^2$$

$$\log K = \frac{\mu}{2{,}3025 . R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right) + M,$$

wo μ die Wärmemenge ist, welche absorbiert wird, wenn sich zwei Mole Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff zu flüssigem Wasser vereinigen (— 136800 cal).

Der Wert von K gilt für die Temperatur T_1. Das Glied M ist $\log K$ bei T_0. Nun ist bei 20°, wo also $T_0 = 293$ ist:

$$C_{H_2O} = 55{,}5 \left(= \frac{1000}{18}\right); \quad C_H = 0{,}65 . 10^{-27}; \quad C_O = 0{,}33 . 10^{-27}.$$

Hieraus erhält man

$$M = 2 \times 0{,}81 - 2 \times 28 + 0{,}51 - 28 - 2 \times 1{,}74 = 0{,}65 - 86$$

und

$$\log K = M - \frac{136800}{2 \times 2{,}3025} \cdot \frac{1}{293} \frac{T_0 - T_1}{T_1} = M + 101{,}3 \frac{T_1 - T_0}{T_1}.$$

In der Nähe von 20° steigt $\log K$ für jeden Grad mit $\frac{101{,}3}{293} = 0{,}346$, d. h., da C_{H_2O} als konstant angesehen werden kann, und $\log K$ dreimal so schnell wächst als $\log C_H$, so wird $\log C$

mit jedem Grad um 0,1153 gröſser, C_H nimmt also pro Grad im Verhältnis 1 : 1,3 zu und erreicht seinen zehnfachen Betrag bei einer Temperatursteigerung um 7,7°. Bei 100° ist die Menge Wasserstoff zu $1{,}15 \,.\, 10^{-20}$ angestiegen, und bei der kritischen Temperatur 365° zu $1{,}23 \,.\, 10^{-9}$.

Solange sich Wasser in flüssiger Form befindet, erhält man nur eine äuſserst unbedeutende Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff. Aus obiger Formel scheint auch hervorzugehen, daſs log K nie einen gröſseren Wert als $M + 101{,}3 = 15{,}95$ erreichen kann, wie sehr man auch die Temperatur T_1 steigert, d. h. auch bei den höchsten Temperaturen geht nach der Theorie die Dissociation nicht über einen gewissen Grenzwert. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, daſs das Volumen unverändert bleibt, anderenfalls müssen auch die Druckverhältnisse in Betracht gezogen werden. Da nun bei der Dissociation des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff zwei Moleküle in drei zerfallen, d. h. das Volumen vermehrt wird (konstanter Druck und gasförmiger Zustand vorausgesetzt), so nimmt der Zerfall zu, wenn das Volumen vergröſsert wird. Wird der Druck konstant gehalten, so wächst das Volumen immer mehr mit steigender Temperatur. Folglich steigt auch die Knallgasdissociation des Wasserdampfes (bei konstantem Druck) mit der Temperatur und zwar ist diese Zunahme des Dissociationsgrades unbegrenzt. So findet man auch experimentell, daſs Wasserdampf bei sehr hohen Wärmegraden (über 2000) merkbar gespalten ist (Deville). Dieser Zerfall bei groſser Hitze ist die Ursache, daſs die Temperatur bei der Explosion des Knallgases nicht so hoch steigt, als man sonst nach der Berechnung erwarten sollte.

Als Beispiel einer ähnlichen, aber genauer studierten Verschiebung des Gleichgewichts durch Temperatur und Druck betrachten wir den Zerfall der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, welcher nach der Formel:

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2,$$

unter Entwicklung von 136000 cal stattfindet. Die Volumenänderung ist dieselbe wie bei der Zersetzung von Wasserdampf, und die Wärmetönung ist nicht so erheblich von der entsprechenden, 116000 cal, verschieden. Die beiden Gleichgewichte müssen also untereinander recht groſse Ähnlichkeit zeigen, da die Dis-

sociation in einem, hinsichtlich Temperatur und Druck, korrespondierenden Punkt von der gleichen Gröſsenordnung ist. (Bei 2000° C und 1 Atmosphäre Druck ist Kohlensäure zu 5% zerfallen, Wasser etwas mehr).

Le Chatelier hat berechnet, daſs unter 100 Molekülen Kohlensäure bei den angegebenen Temperaturen und Drucken folgende Anzahl gespalten ist:

Druck in Atmosph.	1000°	1500°	2000°	2500°	3000°	3500°	4000°
0,001	0,7	7	35	81	94	96	97
0,01	0,3	3,5	18*	58*	80	86*	90
0,1	0,13	1,7	10*	36*	60	70	80
1	0,06	0,8	5*	19	37*	53	63
10	0,03	0,4	2,5*	9	18*	32	45
100	0,015	0,2	1,2*	4	8	15	25

Auf Grund der etwas geringeren Dissociationswärme für Knallgas (im Verhältnis 12 : 14) muſs die Dissociation desselben mit der Temperatur etwas langsamer (ungefähr im Verhältnis 12 : 14) zunehmen als die der Kohlensäure. Da nun die meisten Körper (Gase) beim Zerfall eine Volumenvergröſserung erfahren — die Anzahl der Moleküle wächst durch den Zerfall — so wird häufig die Wärme, welche ohne gleichzeitige Volumenänderung die Körper nicht immer merklich zu dissociieren vermöchte, in dieser ihrer Wirkung durch die Volumenveränderung wesentlich unterstützt.

Durch diesen Umstand wird es leicht erklärlich, daſs in den für uns sichtbaren Schichten der Sonnenatmosphäre, welche sehr hohe Temperatur und relativ niederen Druck besitzen, alle Körper in ihre letzten Bestandteile zerfallen sind. Dabei kommen die Metalle, deren Anwesenheit auf der Sonne durch die Spektralanalyse angezeigt wird, in Form einfacher Atome

*) Da sich bei den Berechnungen für die Temperatur 2000° in die Originalarbeit offenbar ein Fehler eingeschlichen hat, so sind die mit * bezeichneten Ziffern der von Le Chatelier gegebenen Kurve (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 785, 1888) entnommen und an Stelle der fehlerhaften gesetzt. Auch an den anderen ebenso bezeichneten Ziffern ist eine ähnliche Korrektion angebracht.

vor, wie dies bei diesen Körpern in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist. Es bilden sich, mit anderen Worten, so leichte und dadurch so viele Moleküle als möglich. Dagegen ist nicht gesagt, dafs nicht im Innern der Sonne, unter den unerhörten Drucken (Partialdrucken) Verbindungen wie Wasser in teilweise dissociiertem Zustand existenzfähig sind.

Geschmolzene Elektrolyte. Ofen von Heroult. Zur Darstellung von Aluminium konstruierte Heroult einen Ofen, welcher im wesentlichen aus einem mit Kohlenplatten *C* ausgefütterten grofsen Eisentiegel *F* besteht. (Fig. 49). Derselbe wird mit einer Mischung *B* aus zwei Teilen Natriumchlorid und einem Teil Kryolith, $Na_3 Al Fl_6$ gefüllt, welche durch von unten zugeführte Wärme geschmolzen wird. Ist die Schmelzung der Masse eingetreten, so wird ein Bündel Kohlenstäbe, *A* eingesenkt, welches als Anode dient, während die Kohlenplatten *C* die Kathode bilden. Hat der Strom einmal durchzugehen begonnen, so reicht die von ihm entwickelte Wärme hin, um die Mischung in geschmolzenem Zustand zu erhalten. Durch zwei Öffnungen *H* und H_1 wird, je nach der Abscheidung von Aluminium Thonerde ($Al_2 O_3$, Bauxit) oder anderes erforderliches Material zugeführt. Durch ein Stichloch *S*, das durch den Stab *T* geschlossen ist, kann man das Metall von Zeit zu Zeit in das Gefäfs *U* ablaufen lassen.

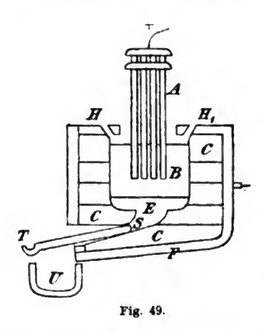


Fig. 49.

Es zeigte sich bald, dafs das ausgefällte Aluminiummetall durch Kohlepartikeln von der Kathode *C* verunreinigt wird. Um dies zu vermeiden, setzte man Kupfer oder Eisen zu, die sich am Boden *E* des Tiegels sammelten. Man erhielt auf diese Weise die wertvollen Aluminiumlegierungen. Später ist es indessen gelungen, reines Aluminium dadurch zu gewinnen, dafs man die Schmelze auf verschiedene Weise leichter flüssig macht, so durch Zusätze, von Fluorlithium oder Fluorkalium (Hall) oder dadurch, dafs man vermittels des Stromes nur so viel Wärme

zuführt, dafs nur der mittlere Teil der Salze geschmolzen ist, während sich an den Wänden *C* des Tiegels, mit Ausnahme der tiefsten Stellen, eine feste nicht leitende Kruste absetzt. In letzterem Falle befindet sich am Boden des Tiegels eine besondere (ausgehöhlte) Kupferkathode, welche durch zirkulierendes kaltes Wasser abgekühlt, und so am Schmelzen verhindert wird. (Borchers). Die Möglichkeit, die Wärmezufuhr auf ein sehr kleines Gebiet zu konzentrieren und dadurch von den Eigenschaften der Tiegelwände, welche sich oft mit einer festen Kruste des Elektrolyten überziehen, unabhängig zu werden, bildet einen der wichtigsten Vorzüge der elektrischen Erwärmung vor den gewöhnlichen Heizmethoden; besonders Borchers hat diese aufserordentlich vorteilhafte Eigenschaft der elektrischen Öfen aufs entschiedenste hervorgehoben und nutzbar gemacht.

Um im Anfang des Prozesses die unbequeme Heizung von aufsen zu umgehen, schmilzt man das erste Material im Tiegel *C*, indem man die Anode *A* bis zum Boden des Tiegels senkt, und dann unter Zuführung neuen Schmelzmaterials mehr und mehr hebt. Dies geschieht zuweilen mit einer Reguliervorrichtung, ähnlich den in den Bogenlampen angewandten, wodurch *A* gehoben wird, sobald die Stromstärke steigt, was zur Folge hat, dafs der Widerstand zwischen den Elektroden zunimmt und die Stromstärke wieder verringert wird.

Zahlreiche Anordnungen, analog denen die beim Heroultprozefs zur Verwendung kommen, haben zur Elektrolyse geschmolzener Salze Anwendung gefunden. So benutzt man z. B. Blei, um die Alkalimetalle bei deren Abscheidung aufzunehmen, und Tiegel, welche mit den Schmelzen der Alkalimetalle ausgefüttert sind, wurden in mehreren Modellen von Borchers zur Gewinnung der genannten Metalle konstruiert.

Nicht elektrolytische Prozesse mit elektrischer Heizung. Cowles' Ofen. Schon 1815 führte Pepys einen Versuch aus, Eisen zu cementieren (Eisen in Stahl überzuführen, indem man Kohle bei hoher Temperatur hineindiffundieren läfst). Bei diesem Prozefs wurde dem Eisen die nötige Temperatur durch den elektrischen Strom erteilt. Die ersten, welche für die Anwendung der elektrischen Öfen im grofsen bahnbrechend wirkten, waren die Gebrüder Cowles (1884). Der nach ihnen benannte

Ofen, welcher, besonders in der Aluminiumindustrie grofse Anwendung gefunden hat, besitzt folgende Konstruktion: (Fig. 50) Ein aus feuerfestem Material gemauerter Ofen *A* ist an den Seiten mit zwei Öffnungen *H* und H_1 versehen, durch welche zwei verschiebbare grobe Kohlenelektroden eingeführt werden, so dafs diese sich anfangs berühren. Der Tiegel ist mit einem eisernen Deckel verschlossen, durch dessen Öffnung *O* Gase entweichen können. Die Kohlenelektroden bestehen gewöhnlich aus mehreren (9) zusammengebundenen Stangen von je 65 mm Durchmesser, welche durch Schrauben verschoben werden können, und durch zwei starke Kabel mit der Stromquelle in Verbindung stehen. Um die Elektroden legt man die aus Thonerde (Bauxit), Holzkohle oder Coaks, Kupfer- oder Eisenspänen bestehende Beschickung. Zuerst erwärmt sich die Kontaktfläche der Elektroden, diese werden auseinander gezogen, wodurch ein Lichtbogen entsteht oder der Strom seinen Weg durch die zunächst liegenden Teile der Beschickung nimmt. In jedem Fall ist diese einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, wodurch das Kupfer oder Eisen geschmolzen, und die Thonerde von der Kohle zu Aluminium reduziert wird, welches vom geschmolzenen Eisen oder Kupfer aufgenommen wird. Die Elektroden werden immer mehr voneinander entfernt, so dafs die Stromstärke, nach den Angaben eines Amperemeters — ungefähr 5000 Am werden gewöhnlich angewandt — angenähert konstant gehalten wird.

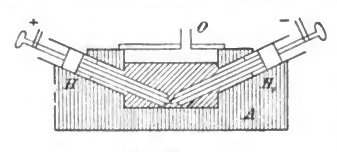


Fig. 50.

Im Verlauf einiger Stunden wird die ganze Masse der Beschickung allmählich durchgearbeitet, worauf man den Ofen erkalten läfst und die Schmelze herausnimmt. Ein Nachteil besteht darin, dafs die Wirksamkeit des Ofens intermittierend ist, wodurch viel Wärme bei jeder Abkühlung verloren geht.

Es wird behauptet, dafs der Heroultprozefs, welcher u. a. in den grofsen Aluminiumfabriken in Neuhausen angewendet wird, sich ökonomischer gestaltet, als der Cowlesprozefs, welcher u. a. in den Fabriken in Stokes-upon-Trent eingeführt ist.

Beim Cowlesprozefs läfst sich Gleichstrom ebensogut an-

wenden als Wechselstrom, ohne dafs die Ausbeute wesentlich verändert wird. Dies zeigt deutlich, dafs der elektrolytische Prozefs keine Rolle spielt, sondern dafs die Wirkung des elektrischen Stromes eigentlich auf der hohen Temperatur beruht, welche durch ihn erzeugt wird, und zur Reduktion der Thonerde notwendig ist. Man zieht in solchen Fällen meistens Wechselströme den Gleichströmen vor, da bei ersteren der Prozefs an beiden Polen gleichförmig verläuft, und Wechselströme von passender elektromotorischer Kraft und Stärke leichter durch Anwendung von Transformatoren zu erhalten sind. Wendet man die nunmehr so gewöhnlichen Mehrphasenströme an, so sind ebensoviele Elektroden erforderlich, als der Strom Phasen hat, also beispielsweise drei beim Dreiphasenstrom.

Während die Anzündung im Cowles'schen Ofen an diejenige einer gewöhnlichen Bogenlampe erinnert, hat Maxim in einem von ihm konstruierten Ofen die Anzündung auf das gleiche Prinzip gegründet, das auch bei Jablochkoffs elektrischer Kerze zur Verwendung kommt. Zwei parallele Kohlenstäbe*) liegen nahe an den Langseiten des Ofens und sind an der einen Schmalseite durch je ein Zuleitungskabel mit der Elektricitätsquelle verbunden. In der Nähe der gegenüberliegenden Schmalseite sind die beiden Elektroden durch einen Kohlenstab oder einen Kern von geprefstem Kohlepulver vereint, welcher schnell verbraucht wird, worauf die Kohleelektroden mit fortschreitender Durcharbeitung der Beschickung des Ofens durch den Strom allmählich aus dem Ofen zurückgezogen werden.

Widerstandsöfen. Carborundumprozefs. Anstatt den Strom durch die Beschickung gehen zu lassen und diese dadurch zu erhitzen, kann man die Elektricität auch durch einen relativ grofsen Kohlenwiderstand leiten, welcher erwärmt wird und die Wärme an die ihn umgebende Beschickung abgiebt.

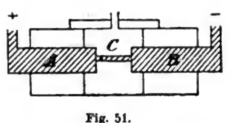


Fig. 51.

Der einfachste unter den Öfen dieser Art ist der von Borchers. Ein dünner Kohlenstab *C* (Fig. 51)

*) Bei Verwendung von Dreiphasenströmen hat man drei Elektroden, sonst ist die Anordnung dieselbe.

liegt zwischen zwei stärkeren, *A* und *B*. Die Beschickung umgiebt den Stab *C*, durch welchen ein Starkstrom von *A* nach *B* geleitet wird. *A* und *B* sind so dick, dafs die Stromdichte nicht mehr als 0,1 Am/mm^2 beträgt. Die Stärke des Stabes *C* richtet sich nach der Temperatur, welche man zu erreichen beabsichtigt. Beträgt die Stromdichte in *C* nur 0,5 Am/mm^2, so entsteht Rotglut. Ist sie 10mal gröfser, so erhält man eine Temperatur, welche hinreicht, um Calciumcarbid zu erzeugen und steigt die Stromdichte bis 10—15 Am/mm^2, so erreicht man die bei Anwendung von Kohle höchsten möglichen Temperaturen von 3000—3500°. Wie Borchers erwähnt hat, giebt es kein Oxyd, das der Reduktion zu widerstehen vermag, wenn die Stromdichte 10 Am/mm^2 beträgt. Die Kohleelektroden *A* und *B* sind im übrigen, wie bei anderen Modellen, durch die Seitenwände des Ofens eingeführt, welcher aus feuerfestem Material besteht und in gewöhnlicher Weise bedeckt ist.

Bei der Bereitung von Carborundum werden die beiden dicken Elektroden *A* und *B* (Fig. 52) durch einen 2—3 m langen Kern von Coakspulver (von 4—5 mm Korngröfse) verbunden. An den Enden dieses Kernes befindet sich feineres Coakspulver *D*, *D*, um den Kontakt mit den Elektroden sicherer zu machen. Letztere bettet man mittels Asbestpackung in die Wände des aus feuerfestem Material aufgebauten Ofens *U* ein. Man nimmt an, dafs der Kern *C* unter der Einwirkung des Stromes zu einer zusammenhängenden leitenden Masse zusammensintert. Rund um *C* legt man die Beschickung, welche aus einer Mischung von 100 Teilen Kohle (Coakspulver), 100 Teilen Kieselsand und 25 Teilen Kochsalz besteht. Oft setzt man noch etwas (12 Teile) Sägespähne zu und steigert dann den Sandgehalt zu 140 Teilen. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

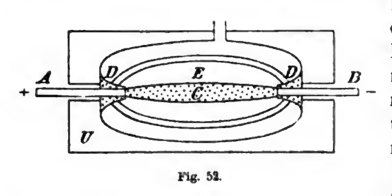


Fig. 52.

$$SiO_2 + 3C = SiC \text{ (Carborundum)} + 2CO.$$

Das Salz dient dazu, um die vom Prozefs nicht ange-

griffenen Teile der Beschickung zusammenzusintern. Nach Schlufs des Prozesses, welcher gewöhnlich mit Wechselstrom getrieben wird, findet man um *C* einen ellipsoidischen Kern *E* von krystallisiertem Carborundum, das an den Enden von *C* in amorpher Form vorliegt. Aufserhalb dieses Kerns liegt eine Kruste unbearbeiteter Beschickung, welche ihrerseits von einer fast reinen Kochsalzschicht umgeben ist. In nächster Nähe von *C* liegt eine dünne Schicht von Graphitkrystallen, wahrscheinlich ein durch die grofse Hitze entstandenes Zersetzungsprodukt des Carborundums. Das Carborundum wird nach Abkühlung des Ofens herausgenommen und durch Behandlung mit Säure von geringen Mengen Sulfid, Phosphid und von Metallcarbiden befreit, welche den Verunreinigungen der Coaks und des Kieselsandes entstammen.

Lichtbogenöfen. In letzter Zeit hat man vielfach die enorme Wärmeentwicklung, welche der Lichtbogen verursacht, zur Erzeugung solcher chemischer Prozesse ausgenutzt, welche eine sehr hohe Temperatur erfordern. Man machte den Anfang mit der Umschmelzung und Raffinierung schwer schmelzbarer Metalle. Da die Wärmeentwicklung am positiven Pol des Lichtbogens bedeutend stärker ist als am negativen, so umgiebt man den positiven Pol mit dem zu schmelzenden Material. Zu diesem Zweck sind eine Menge Specialkonstruktionen beschrieben worden. In vielen Fällen hat man, um die Elektroden haltbar zu machen, dieselben mit einer inneren Kühlvorrichtung versehen. (Vergl. S. 281).

Gröfsere Bedeutung gewannen, sowohl in der Praxis als in der Wissenschaft, diejenigen Lichtbogenöfen, bei welchen die noch intensivere Hitze des Bogens selbst der hauptsächlich wirksame Faktor ist. Dabei benutzte man die Eigenschaft, welche der Lichtbogen mit allen beweglichen stromdurchflossenen Leitern gemeinsam hat, von (Elektro-) Magneten beeinflufst zu werden. Ein stromdurchflossener Leiter, der senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes steht, bewegt sich so, dafs die geschnittenen Kraftlinien von rechts nach links gerichtet sind, von einer Person gesehen, welche gegen die Kraftlinien gewendet ist, und in der Richtung des Stromes schwimmt.

Ist das magnetische Feld sehr stark und der Lichtbogen-

strom verhältnismäfsig schwach, so kann der Lichtbogen durch diesen Zug so sehr gedehnt werden, dafs er erlischt. (Auf diese Erscheinung gründet sich die Methode von Tesla, eine Reihe aufeinanderfolgender elektrischer Funken zu verhindern, einer Spur zu folgen).

Man ordnet den (Elektro-) Magneten so an, dafs der Lichtbogen abwärts gezogen wird und das zu erhitzende Material trifft. Am weitesten in dieser Richtung geht das „Elektrische Blasrohr" von Zerener, wo ein zwischen zwei Kohlenpolen *A* und *B* (Figur 53) zirkulierender starker Strom durch einen senkrecht gegen die Ebene von *A* und *B* gestellten Elektromagneten *E* so beeinflufst wird, dafs sich ein spitziger tief hinuntergehender Lichtbogen *L* bildet. Von der Spitze dieses Bogens wird der Körper *S* getroffen, welcher in einem Ofen *U U* aus feuerfestem Material liegt. Nach demselben Princip haben Lejeune und Ducretet (siehe Fig. 54) ihren Ofen gebaut. In denselben kann durch eine Seitenröhre *R* ein beliebiges Gas eingeleitet werden; er ist auf zwei Seiten mit Glimmerplatten verschlossen, welche den Einblick in das Innere gestatten. Die Beschickung kann durch die obere mit dem Verschlufs *P* versehene Öffnung *O* eingeführt werden. Der Tiegel *U*, welcher die Beschickung aufnimmt, läfst sich durch die Schraube *V* beliebig erhöhen oder senken. Der Bogen zwischen den Kohlenspitzen *A* und *B* kann teilweise mit Hilfe eines aufserhalb des Ofens befindlichen starken Elektromagneten gerichtet werden.

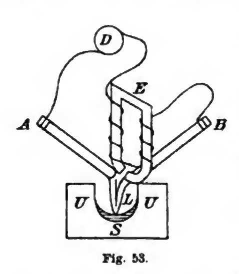


Fig. 53.

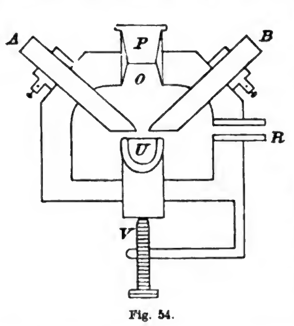


Fig. 54.

Moissans Ofen unterscheidet sich von dem eben erwähnten

dadurch, dafs die beiden Kohleelektroden horizontal gestellt sind und die Beschickung von der Seite her durch eine etwas geneigte Röhre aus Kohle eingeführt wird, welche in der aus Kalkstein bestehenden Wand des Ofens befestigt ist.

Zereners Blasröhre war ursprünglich zur Lötung und Schweifsung konstruiert, ist jedoch in neuerer Zeit, wie auch die beiden zuletzt erwähnten Öfen, ein wichtiges Hilfsmittel in den Laboratorien geworden. Man braucht sich nur an Moissans grofsartige Untersuchungen zu erinnern, durch welche es gelang, verschiedene Metalle und Carbide zum erstenmal in reinem Zustand herzustellen.

Bereitung von Calciumcarbid. In den letzten Jahren hat das für die Darstellung von Acetylen so wichtige Calciumcarbid eine ständig wachsende ökonomische Bedeutung erlangt. Besonders dürfte die Calciumcarbid-Industrie in den an Wasserfällen reichen Ländern, mit ihrem enormen Vorrat an Kraft, eine grofse Entwicklung erfahren.

Man erhält Calciumcarbid, indem man eine Mischung von 56 Teilen Kalk und 36 Teilen Kohle auf eine hinreichend hohe Temperatur, ungefähr 2000° erhitzt. Der Prozefs verläuft nach der Formel:

$$CaO + 3C = CaC_2 \text{ (Calciumcarbid)} + CO.$$

Statt Kalk kann man eine äquivalente Menge Kalkstein ($CaCO_3$) anwenden, welcher in der hohen Wärme Kohlensäure abgiebt, so dafs Kalk zurückbleibt. Genügt die in der Mischung vorhandene Kohlenmenge nicht, so entsteht teilweise metallisches Calcium, das sich im Carbid löst, und dann Schwierigkeiten verursacht. Ein Überschufs von Kohle verunreinigt andererseits das Carbid und erschwert das Schmelzen. Das angewandte Kalkmaterial mufs ferner ziemlich frei von Sulfaten und Phosphaten sein; andernfalls entstehen Sulfide und Phosphide, welche das aus dem Carbid hergestellte Acetylen verunreinigen und entfernt werden müssen. Auch die Gegenwart von Magnesia im Kalk erschwert, wie die Kohle, die Schmelzung des Carbids. Füttert man den zur Carbidbereitung dienenden Ofen mit Kohle, so wird diese teilweise angegriffen, und man giebt entsprechend etwa 10% weniger Kohle zur Beschickung, welche in haselnufsgrofsen Körnern von Coaks und Kalkstein in den Ofen gebracht wird.

Calciumcarbid läfst sich leicht herstellen, und wir besitzen eine grofse Anzahl von Ofenmodellen für diese Fabrikation, unter anderen den oben erwähnten Widerstandsofen von Borchers. Von anderen Konstruktionen sei diejenige von Rathenau erwähnt, welche aus einem mit Kohlenplatten *A A* bedeckten Behälter *U′ U* gebildet wird, (Fig. 55) in dessen Mitte ein dicker Kohlenstab, *K*, senkrecht steht, umgeben von den Kohlenplatten *B* und B_1. Zwischen diese und den Stab *K* wird die Beschickung *S* eingefüllt, welche allmählich hinuntersinkt und unter der Einwirkung des Lichtbogens *l* sich in eine flüssige Masse *T* verwandelt. Der starken Gasentwicklung ist durch die Öffnungen zwischen *A* und BB_1 in den Kanälen *V* und V_1 Rechnung getragen.

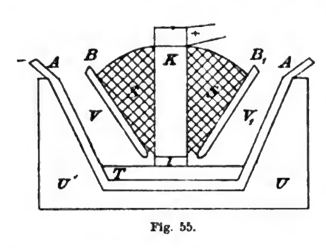


Fig. 55.

Wird das geschmolzene Carbid nicht durch ein Stichloch abgezapft, so mufs man nach einiger Zeit die geschmolzene Masse erstarren lassen, also diskontinuierlich arbeiten. Wegen des hohen Schmelzpunktes und des geringen Wärmeleitungsvermögens des Carbids ist es indessen schwer, eine Verstopfung des Stichloches zu verhindern.

Man hat deswegen Öfen konstruiert, welche gewissermafsen einen kontinuierlichen Betrieb gestatten, obwohl sie, theoretisch genommen, diskontinuierlich wirken. Zu diesen gehört Kings Ofen, wo der Schmelzherd aus einem, innen mit Kohlenplatten bedeckten, eisernen Kasten besteht, welcher auf Rädern über Schienen bewegt werden kann. Ein solcher Behälter, welcher den einen Pol bildet, wird unter den anderen Pol, einen starken Bund von Kohlenstäben, geschoben, welcher so weit gesenkt wird, dafs ein Lichtbogen entsteht. In diesen wird seitwärts durch Kanäle die Beschickung gebracht, und allmählich in Carbid verwandelt. Ist das Gefäfs voll, so wird es weggeschoben und auf den Schienen ein neues an seine Stelle gesetzt. Die ganze Anordnung ist in einen, aus feuerfestem, die Wärme schlecht leitenden Material, gebauten Ofen eingemauert, welcher

mit Öffnungen zum Austausch der Behälter versehen ist. Diese Ofenkonstruktion ist mit Erfolg in den grofsen Werken am Niagara angewandt worden.

Ein anderes Ofenmodell, das Beachtung verdient, ist von Memmo konstruiert worden. Der eigentliche Schmelzraum besteht aus einem prismatischen eisernen Behälter *A*, innen mit Kohlenplatten gefüttert, und am Boden mit einer auf das Eisen gelegten Graphitplatte *B* geschlossen, welche mittels einer Zahnstange auf und nieder geschoben werden kann. In die Wände des eisernen Kastens *A* sind zwei (bei Dreiphasenströmen drei) Elektroden *CC* so eingesetzt, dafs sich zwischen diesen ein Lichtbogen unmittelbar über der Graphitplatte bildet. Die Beschickung wird in einem oberhalb *A* gelegenen hohen Raum *D* verwahrt, und wird je nach Bedarf mittels einer schaufelförmigen Sperrvorrichtung herabgelassen. Im Lichtbogen bildet sich Carbid, das schmilzt, sich über die Graphitplatte ergiefst und allmählich erstarrt, wenn diese mittels der Zahnstange gesenkt wird. Nun wird neue Beschickung zugeführt, so dafs zwischen den Elektroden *CC* eine ständige Carbidbildung stattfindet. Auf diese Weise entsteht eine Säule von festem Carbid, die sich allmählich senkt, während ihre obere Fläche auf konstanter Höhe gehalten wird.

Ist die Bodenplatte *B* bis zu einer gewissen Tiefe gesunken, so wird der obere Teil der Carbidsäule durch eine von der Seite her eingeschobene Stütze fest gehalten, während der untere Teil der Säule abgehackt wird. Ist dies geschehen, so wird die Platte *B* wieder unter den Rest der Carbidmasse geschoben, die Seitenstütze wird entfernt, und der Prozefs geht weiter.

Die entweichenden Kohlenoxydgase können wie auch die Luft durch je eine Röhre, welche einen Teil der Wärme des Carbids aufnimmt, dem Beschickungsmaterial in *D* zugeführt werden, und dadurch dasselbe vorwärmen. Auch zur Erwärmung des Schmelzraumes *A* können die Gase benutzt werden.

Stille elektrische Entladungen. Verbindet man den Konduktor einer Holtz'schen Elektrisiermaschine mit einer Spitze, so strömt die Elektricität durch dieselbe aus, wobei der sog. *elektrische Wind* entsteht.

In einem dunkeln Raum sieht man auf der Spitze einen kleinen Lichtball, welcher bei starker Zuströmung von positiver

Elektricität die Form einer Bürste (aigrette) annehmen kann. Diese Entladung ist diskontinuierlich, wovon man sich leicht durch Anwendung rotierender Spiegel überzeugen kann; dies geht auch aus dem zischenden Ton hervor, welchen man bei der Entladung hört. Geht diese in der Luft vor sich, so bemerkt man einen starken Ozongeruch; auch zahlreiche andere chemische Prozesse werden durch diese *Spitzenwirkung* hervorgerufen. So entstehen in der Luft aufser Ozon die Oxydationsprodukte des Stickstoffs; Acetylen kann Benzol bilden, Kohlenoxyd und Wasser vereinigen sich zu Ameisensäure, ebenso Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff (diese Reaktion entspricht dem Vegetationsprozefs); Stickstoff und Wasserstoff geben Ammoniak, das teilweise wieder zerfällt, schweflige Säure und Sauerstoff Schwefelsäure, Cyan und Wasserstoff liefern Blausäure, Stickstoff und Sauerstoff Ammoniumnitrat, eine Verbindung, welche auch durch den Blitz und die atmosphärischen Entladungen erzeugt wird.

Die gleichen Reaktionen werden auch durch die Funkenentladung veranlafst, welche sich von den „stillen" oder „dunkeln" Entladungen nur durch die gröfsere Intensität unterscheidet. Ein Gas läfst sich auch zum Glühen bringen, wenn man es zwischen zwei durch ein Isolationsmittel (z. B. Glas) getrennte Kondensatorplatten einschliefst, welche mit den Polen einer hochgespannten Wechselstrommaschine verbunden sind. In diesem Fall bilden sich grofse Mengen Ozon, wie bei den Entladungen, welche von den beiden Polen einer Tesla'schen Wechselstrommaschine ausgehen.

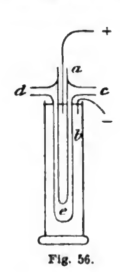


Fig. 56.

Die merkwürdigste Methode, durch stille Entladungen chemische Vorgänge zu veranlassen, ist indessen die von Berthelot gefundene. Dieser Forscher benutzte einen Apparat von nebenstehender Konstruktion (Fig. 56). Zwei sehr dünnwandige Glasröhren *a* und *b* sind konzentrisch ineinander geschoben. Am oberen Ende ist *b* mit zwei Seitenröhren *c* und *d* versehen, und dicht oberhalb derselben mit *a* verschmolzen, so dafs ein geschlossener, nur durch *c* und *d* zugänglicher Raum entsteht. Die Röhre *a* wird mit Schwefelsäure gefüllt und *b* wird in

einen mit der gleichen Flüssigkeit gefüllten Cylinder gesenkt. Sollen feste Körper untersucht werden, so bringt man sie in den Raum *e*, zwischen *a* und *b*, Gase werden durch *c* oder *d* eingeführt. (Eine spätere Konstruktion, bei welcher sich *d* in das Innere des Apparats fortsetzt und bei *e* mündet, ist offenbar zur Füllung und Entleerung der Gase geeigneter). Die innere und äufsere Schwefelsäure-Belegung dieser Leydnerflasche mit Luftisolation wird durch je einen Pol einer galvanischen Batterie geladen. Nach Einführung der zu untersuchenden Gase werden *c* und *d* verschlossen.

Berthelot giebt an, dafs es ihm gelungen ist, schon mit einer Potentialdifferenz von 8 Volt zwischen den beiden Belegungen merkbare Wirkungen zu erzielen, wobei allerdings ein Versuch mehrere Monate dauerte. Später wurde dieser Apparat auch von anderen benutzt, allerdings unter Anwendung sehr hoher Potentialdifferenzen oder hochgespannter Wechselströme, wobei wir im wesentlichen wieder die vorher erwähnten Anordnungen erhalten.

Elektrothermische und elektrochemische Wirkungen. Alle erwähnten Versuchsbedingungen — aufser den von Berthelot angewandten, deren Wirkungen vorläufig noch unerklärt sind — stimmen in der Hinsicht überein, dafs während einer aufserordentlich kurzen Zeit ein Gas zum Glühen erhitzt wird und sich darauf wieder abkühlt. Nach den Spektren zu urteilen, welche die vermittels Spitzenwirkung, Funken oder elektrischen Schwingungen zum Glühen gebrachten Gase hervorbringen, ist die Temperatur derselben in gewissen Momenten weit höher, als diejenige des Lichtbogens. Man schliefst dies aus dem Umstand, dafs das Lichtbogenspektrum durch das Funkenspektrum an Linienreichtum und Glanz ebenso übertroffen wird, wie die im Lichtbogen erzeugten Spektra diejenigen übertreffen, welche durch einen Bunsenbrenner erhalten werden. Natürlich bestehen zwischen den Erscheinungen der Spitzenwirkungen, Funkenentladung und der Ätherschwingungen, hinsichtlich der Wärmeeffekte quantitative Unterschiede, je nach der gröfseren oder geringeren Energiemenge, welche die Entladung besitzt; alle aber müssen, wie die Spektra ergeben, während äufserst kurzen Zeiten höhere Temperaturen erzeugen als der Lichtbogen.

Bei den erwähnten hohen Temperaturen gehen die chemischen Reaktionen in einer ganz anderen Richtung und verlaufen mit bei weitem gröfserer Geschwindigkeit als bei gewöhnlicher Temperatur. Aufserdem kann der Gasdruck unter der äufserst kurzen Zeit der Erwärmungen sich nicht mit dem Druck der umgebenden Atmosphäre ausgleichen, sondern es ist anzunehmen, dafs der Druck des Gases ungefähr im gleichen Verhältnis zu dem der Umgebung steht, wie die entsprechenden absoluten Temperaturen, also etwa 20 : 1. Nach der so kurzen Erhitzung tritt eine plötzliche Abkühlung ein, wodurch die neugebildeten Produkte verhindert werden, in dem Zeitintervall, in welchem die Temperatur sinkt, gänzlich in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. In diesen Fällen sind also in hohem Grad diejenigen Bedingungen erfüllt, welche Sainte Claire-Deville und seine Schule beim Studium der Wirkung hoher Temperaturen durch andere Mittel zu realisieren suchten, nämlich durch hochgradige Erhitzung der Versuchskörper und plötzliche Abkühlung, wodurch diese vor weiteren Reaktionen und vor vollkommenem Zerfall bewahrt wurden.

Neben den elektrothermischen Prozessen verlaufen auch gleichzeitig wirkliche elektrochemische. Schon 1849 zeigte Perrot, dafs der Funkenstrom eines Induktoriums Wasserdampf zu elektrolysieren vermag, so dafs sich Wasserstoff an der Kathode, Sauerstoff an der Anode sammelt, und zwar in den Proportionen, welche das Faraday'sche Gesetz fordert. Diese Entdeckung ist in letzter Zeit durch die Untersuchungen von Lüdeking und J. J. Thomson bestätigt worden. Aufserdem findet aber auch eine elektrothermische Zersetzung statt, wodurch Knallgas an beiden Polen entsteht, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff werden an derselben Stelle in äquivalenten Mengen (1 : 8) gebildet. Diese thermische Knallgasentwicklung ist vielmal gröfser als die elektrolytische und natürlich leicht von dieser zu trennen.

Dafs Gase oft elektrolytisch dissociiert sind, habe ich an den in einem Bunsenbrenner entstehenden Dämpfen von Alkalisalzen gezeigt. Alle Salze des gleichen Metalls leiten gleich gut; vermutlich werden dieselben durch den in reichlicher Menge anwesenden Wasserdampf so gut wie vollständig in Hydroxyde verwandelt. Die Reihenfolge, hinsichtlich des

Leitvermögens ist *Tl*, *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs*, von welchen letzteres am besten leitet. Die Rubidium- und Caesium-(Hydroxyd-) Dämpfe sind so stark dissociiert, dafs man deren Leitvermögen bei äufserster Verdünnung berechnen kann; diese Verbindungen folgen streng dem Ostwald'schen Gesetz. Letzteres ist auch der Fall bei den übrigen Salzen, deren Leitvermögen also proportional ist mit der Quadratwurzel aus der Konzentration. Zwei Metallplatten, aus *Ni*, *Cu*, *Fe* oder *Pt*, welche in eine solche Dämpfe enthaltende Flamme gebracht wurden, zeigten eine Potentialdifferenz, welche derjenigen sehr nahe kam, welche in einer wässrigen Lösung entstehen würde. Eine Polarisation konnte nicht beobachtet werden, was ohne Zweifel auf dem starken „Reststrom" beruht; das gleiche zeigt sich auch bei geschmolzenen Elektrolyten und glühenden Oxyden. Die Stromstärke ist für kleine elektromotorische Kräfte (bis 0,5 Volt) angenähert proportional mit diesen, steigt jedoch später sehr viel langsamer, was wahrscheinlich auf einem Mangel an gasförmigen Ionen beruht. Aufser der elektrolytischen Leitung macht sich auch eine sog. konvektive Leitung durch Partikelchen geltend, welche an der einen Elektrode geladen und an der anderen Elektrode entladen werden. Diese konvektive Leitung ist bei den Salzen der alkalischen Erden viel gröfser als die elektrolytische, und bei anderen Salzen läfst sich überhaupt keine elektrolytische Leitung in der Bunsenflamme entdecken.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann man den Gasen eine elektrolytische Leitfähigkeit erteilen, nämlich durch Bestrahlung mit ultravioletten, Röntgen- und Becquerel-Strahlen. Auch in diesen Fällen erweisen sich, soweit genauere Untersuchungen vorliegen, die Gesetze der elektromotorischen Wirksamkeit zwischen verschiedenen Metallen, Ostwalds Gesetz u. a. ebenso gültig wie für Elektrolyte in Lösungen. Indessen hat die elektrolytische Leitung der Gase noch kein praktisches Interesse gewonnen.

Ozondarstellung. Von technischer Bedeutung ist die Darstellung von Ozon durch stille elektrische Entladungen. Diese Verbindung kann auch an der Anode eines elektrolytischen Bades auftreten. So gelang es z. B. Mc Leod Anodengase zu erhalten, welche bis zu 17,4 % Ozon enthielten, wenn er mit aufserordentlich hohen Stromdichten arbeitete; (die Anode be-

stand aus einer sog. Wollaston'schen Spitze, d. h. einem feinen Platindraht, welcher bis auf das äufserste Ende in eine Glasröhre eingeschmolzen war. Spuren von Ozon erhält man auch im Lichtbogen, in welchem im übrigen eine Reihe von Gasreaktionen realisiert werden können, welche sonst für die stillen elektrischen Entladungen charakteristisch sind. Schon frühzeitig konstruierte man (v. Babo) sogenannte Ozonisatoren von nebenstehender Form (Fig. 57). Metalldrähte wurden in einerseits zugeschmolzene Glasröhren gesteckt, und wechselweise mit den beiden Polen eines Induktoriums vereinigt. Wurde letzteres in Gang gesetzt, so entstanden in den kapillaren Zwischenräumen zwischen den Glasröhren elektrische Schwingungen, durch welche die Luft ozonisiert wurde. Ein Luftstrom, welcher durch eine Glasröhre streicht, in welchem sich solche metallgefüllte Kapillaren befinden, entweicht daher zum Teil ozonisiert. Man hat zahlreiche Versuche mit derartigen Ozonisatoren angestellt und gefunden, dafs eine sehr geringe Menge Wasserdampf für die Ozonbildung nützlich ist, während gröfsere Mengen, ebenso wie Kohlensäure, schädlich wirken. Man trocknet deshalb die Luft mit nicht allzu scharfen Trockenmitteln (Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Chlorcalcium bei Temperaturen unter 0° C). Tiefe Temperatur ist für die Ozonbildung sehr vorteilhaft, da das gebildete Ozon dann nicht so leicht wie bei höheren Temperaturen wieder zerlegt wird. Ferner soll die Luft frei von Staub sein, welcher sonst vom Ozon oxydiert wird. Niedere Drucke verringern die Ausbeute an Ozon; da Ozon $^2/_3$ des Volumens des Sauerstoffs einnimmt, so mufs nach früheren Erwägungen hoher Druck günstig wirken.

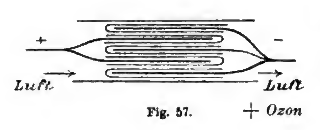


Fig. 57.

Hautefeuille und Chappuis erhielten bei der Arbeit mit den in der Tabelle angegebenen Drucken und Temperaturen folgende Anzahl Gewichtsprozent an Ozon:

Druck des Sauerstoffs mm *Hg*	Temperatur			
	— 23°	0°	20°	100°
760	21,4	14,9	10,6	—
380	20,4	15,2	12,5	1,17
300	20,1	15,2	11,2	—
225	19,1	15,3	10,4	1,18
180	18,1	13,7	8,9	

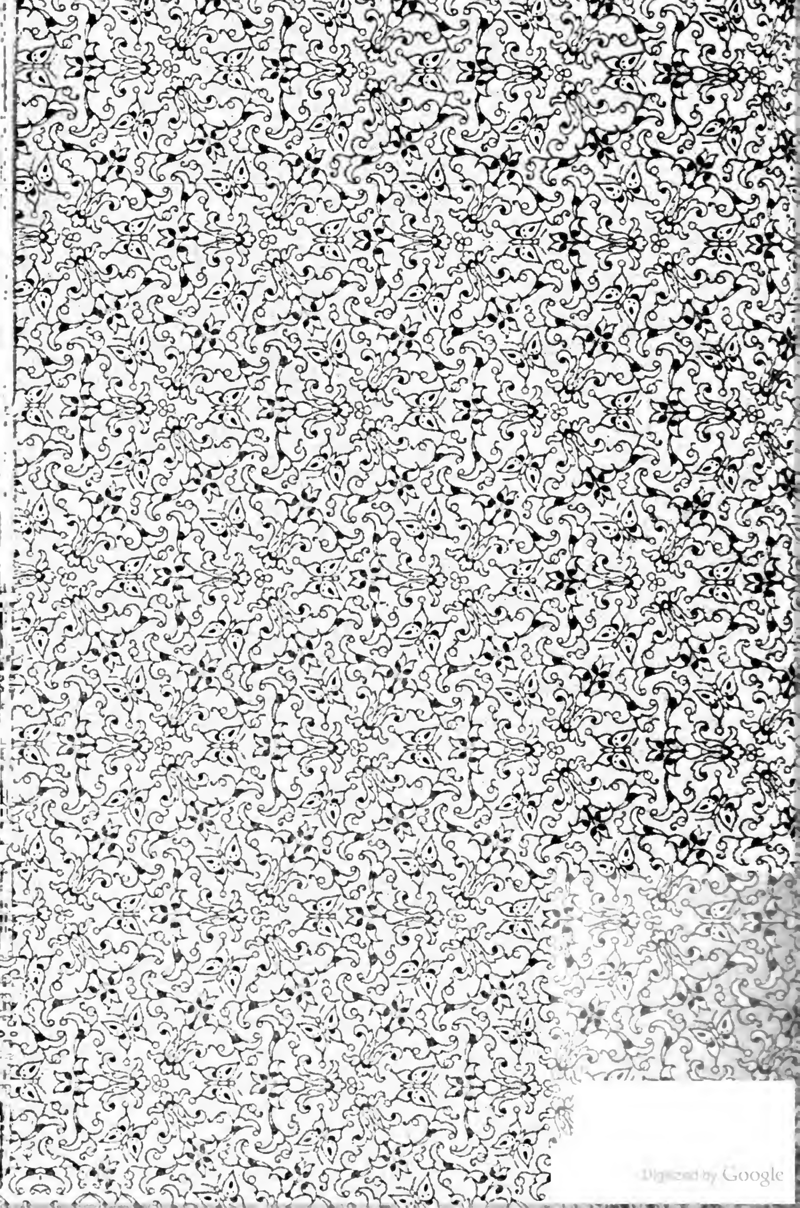
Die Anwesenheit von Chlor oder Oxydationsprodukten des Stickstoffs verhindert die Ozonbildung. Anwesenheit von Wasserstoff erhöht dagegen die Ausbeute, wenn man Wasserbildung vermeidet (keine zu hohen Spannungen anwendet). Noch mehr ist dies der Fall mit Fluorsiliciumdampf. Verwendet man Induktionsapparate, so darf man nicht allzu viele Unterbrechungen in der Sekunde anwenden, da man sonst die Luft nicht hinreichend kalt halten kann. Shenstone empfiehlt 16 Unterbrechungen in der Sekunde; bei raschem Luftwechsel kann man natürlich diese Zahl steigern.

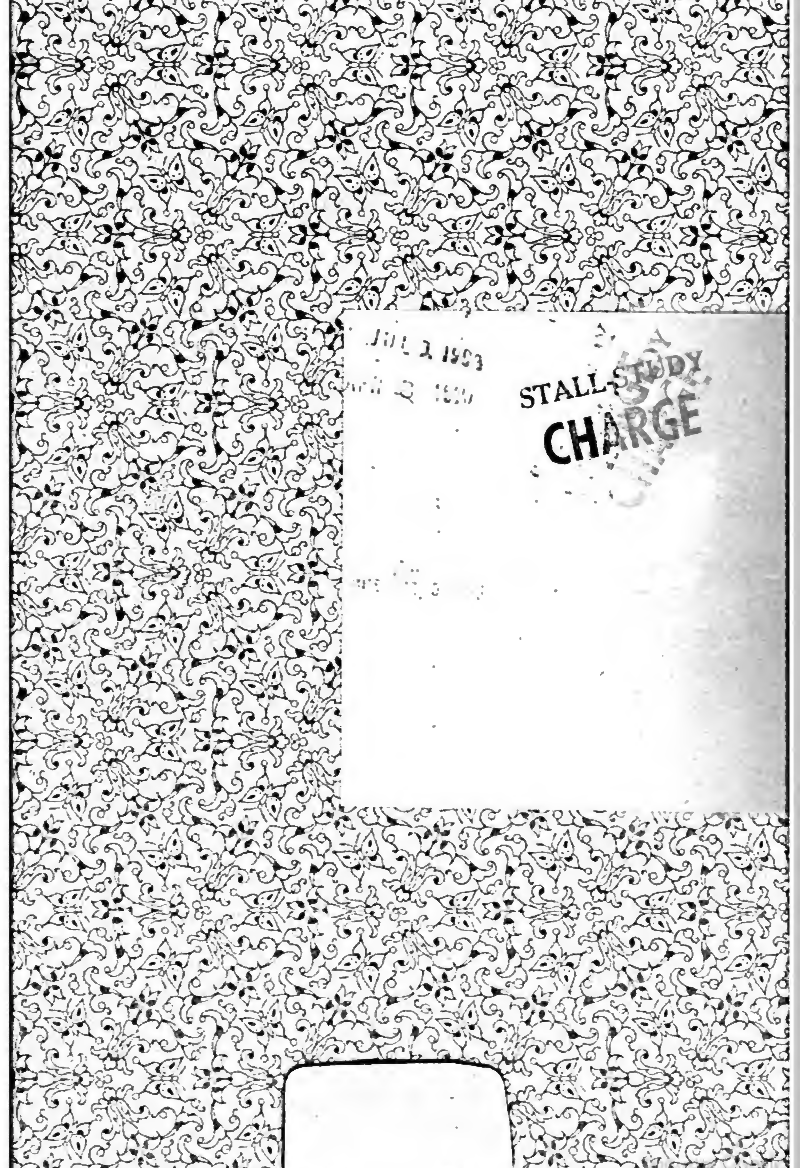
Siemens und Halskes Ozonisatoren bestehen aus zwei Ladungsflaschen mit äufserer und innerer Belegung, getrennt voneinander durch ein hinter der Belegung liegendes dünnes Glimmerblatt und den dazwischen liegenden Luftmantel, durch welchen die Luft, welche ozonisiert werden soll, hindurchstreichen mufs. Diese Apparate haben also grofse Ähnlichkeit mit Berthelots Röhre. Sie werden mit Wechselstrom von 6500 Volt getrieben; die Ausbeute, d. h. die für die Ozonbildung konsumierte Wärme (36000 cal für 48 g) entspricht nur 2,2% der zugeführten elektrischen Energie. Dagegen fällt die Ausbeute 9 mal gröfser aus, als eine Berechnung ergeben würde unter Annahme eines elektrolytischen Prozesses, welcher dem Faraday'schen Gesetz folgt. Die innere Belegung dieses Ozonisators ist röhrenförmig, und wird durch einen Strom kalten Wassers abgekühlt.

Vor kurzer Zeit hat Andreoli einen Ozonisator beschrieben, welcher eine ungefähr 5 mal so gute Ausbeute von Ozon liefern soll, als der Apparat von Siemens und Halske, nämlich bis 120 g Ozon pro Kilowattstunde. Der Apparat besteht aus einer Masse quadratischer Aluminiumplatten von ungefähr 70 cm

Seitenlänge. Jede zweite Platte ist glatt und jede zweite hat die Form eines Gitters aus 80 Stück gezähnter Aluminiumbänder, von welchen jedes beiderseits 111 Spitzen besitzt. Die glatten und die gitterförmigen Platten sind durch dünne Glasscheiben getrennt. Fünf solche Paare werden zu einem System vereinigt. Eine Kombination von 8 solchen Systemen wurde durch ein Induktorium gespeist, dessen Primärstrom 5,9 Ampere von 85 Volt Spannung, also 500 Watt verbrauchte, und einen Sekundärstrom von 3000 Volt Spannung, und dabei 60 g Ozon pro Stunde lieferte. Die Luft wird durch die verschiedenen Systeme hindurchgeblasen; ein eigener Kühlapparat soll wegen des geringen Energieumsatzes nicht notwendig sein.

Register.




STALL-STUDY
CHARGE